АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

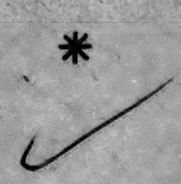
РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

34998—38519

*



№ 11 1958
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский поселок, д. 42-Б

REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

CONTENTS

Editorial Office: Moscow, D-219, Baltijsky poselok, 42-B

P

Рефе

34998.
нейша
ко Н.,
Обсуж
ботки р
34999.
Украи
мічної
ськи
(укр.)
К 40-л
революц
35000.
Советс
заведе
35001.
лик. Р
Рыж
Воло
Цунц
ская С
Мехт
кас А
вийска
Таджи
Григ
ССР. К
5—35
Кратки
тябрьско
35002.
ев А.,
Очерк
35003.
настин
53—57
35004.
Быко
рии ес
172—17
Атомис
введены
(Traité d
ского ун-
Chemie,

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 34998—38519 № 11 10 июня 1958 г.

I

(Рефераты 34998—36049)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

34998. **Подъем химической промышленности — важнейшая народнохозяйственная задача. Федоренко Н.**, План. х-во, 1957, № 12, 26—42

Обсуждаются положение и задачи в области выработки различных видов хим. продукции. Д. Т.

34999. **Достижения химической науки в Советской Украине. Делимарский Ю. К.** (Досягнення хімічної науки в Радянській Україні. Делімарський Ю. К.), Вісник АН УРСР, 1957, № 12, 32—37 (укр.)

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Краткий обзор. Д. Т.

35000. **Пищевая промышленность СССР к 40-летию Советской власти. Зотов В. П.**, Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1957, № 1, 3—13

35001. **Молочная промышленность союзных республик. РСФСР. Конокотин Л.— Украинская ССР. Рыженко Л. — Белорусская ССР. Бируля Е., Волотовский Д.— Узбекская ССР. Вильчек Г., Цунц З.— Казахская ССР. Бурцев Л.— Грузинская ССР. Гогитидзе М.— Азербайджанская ССР. Мехтибейли М.— Литовская ССР. Висацкас А.— Молдавская ССР. Горошков Т.— Латвийская ССР. Гравит А.— Киргизская ССР.— Таджикская ССР. Попов В.— Армянская ССР. Григорян А.— Туркменская ССР.— Эстонская ССР. Юмарик А.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 11, 5—35

Краткие очерки развития (к 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции). Д. Т.

35002. **Алтайский сыр. Доильницын Г., Андреев А.**, Молочн. пром-сть, 1957, № 11, 52—54

Очерк развития сыродельной пром-сти на Алтае.

35003. **Успехи китайской фармакологии периода династии Мин. Ли Тао.** Синь цзянь жэ, 1955, № 2, 53—57 (кит.)

35004. **К истории первых химических уравнений. Быков Г. В., Куринной В. И.** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 5. М., АН СССР, 1957, 172—174

Атомистич. ур-ния были, по-видимому, впервые введены в учебную хим. литературу Л.-Ж. Тенаром (Traité de chimie élémentaire ..., 1827) и проф. Дерптского ун-та Г. В. Озанном (Handbuch der theoretischen Chemie, 1827). Приведены сведения о буквенных символах элементов (на основе сокращ. нем. названий), предложенных акад. А. Шерером (Петербург, 1819).

35005. **Лавуазье — член Королевского земледельческого общества и Комитета земледелия. Смитон** (Lavoisier's membership of tht Société Royale d'Agriculture and the Comité d'Agriculture. **Smeaton** W. A.), Ann. Sci., 1956 (1957), 12, № 4, 267—277 (англ.)

Описывается деятельность Лавуазье в этих учреждениях. Библ. 27 назв. Д. Т.

35006. **Р. Ж. Гаюи и его научные связи с русскими учеными. Шафрановский И. И., Раскин Н. М.** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 5. М., АН СССР, 1957, 165—168

Р. Ж. Гаюи (René-Just Haüy, 1743—1822) — один из основоположников кристаллографии и кристаллохимии. В статье использованы архивные материалы.

35007. **Никола́ Леблан. (К 150-летию открытия метода получения искусственной соды). Лукьянов П. М.** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 5. М., АН СССР, 1957, 74—80

35008. **Работы русских ученых первой половины XIX века по аналитической химии платины и платиновых металлов. Цюрупа М. Г., Алимарин И. П.** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 5. М., АН СССР, 1957, 56—65

35009. **Архив И.-Я. Берцелиуса в Ленинградской публичной библиотеке им. М. Е. Салтыкова-Щедрина. Люблинская А. Д.** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 5. М., АН СССР, 1957, 177—182

Краткое описание хранящихся в библиотеке ранее неизвестных 4 писем Берцелиуса и 158 писем к нему от европейских ученых. Д. Т.

35010. **Д. И. Менделеев и вопросы радиоактивности (по материалам архива Д. И. Менделеева). Вдовенко В. М., Добротин Р. Б.** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 5. М., АН СССР, 1957, 175—177

Рассматриваются обнаруженные в архиве Менделеева в Ленингр. ун-те четыре документа (из переписки Менделеева и отчет его лаборанта М. В. Иванова), характеризующие интерес Менделеева к вопросам радиоактивности. Д. Т.

35011. **Пьер Кюри. Дежан Морис**, Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР. 1957, 19, 10—12

Выступление посла Франции в СССР на торжест-

венном заседании, посвященном 50-летию со дня смерти П. Кюри (Москва, 19 апр. 1956 г.). См. также РЖХим, 1958, 31330—31333. Д. Т.

35012. **Вклад Пьера Кюри в науку о магнетизме. Дорфман Я. Г.,** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1957, 19, 70—83

35013. **Пьер Кюри — кристаллограф. Шафрановский И. И.,** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1957, 19, 84—94

35014. **Роль В. И. Вернадского в изучении природных ресурсов нашей страны. Щербаков Д. И.** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 5. М., АН СССР, 1957, 92—95

35015. **Иван Алексеевич Каблуков (1857—1942) (К столетию со дня рождения). Николаев Л. А.,** Ж. физ. химии, 1958, 32, № 1, 204—205
См. также РЖХим, 1958, 23781.

35016. **Иван Алексеевич Каблуков (К 100-летию со дня рождения). Соловьев Ю. И.** В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 5. М., АН СССР, 1957, 169—172

35017. **Творческая деятельность профессора Владимира Николаевича Юнга. Бутт Ю. М.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 3—7
В. Н. Юнг (род. 1882) — зав. кафедрой технологии вяжущих в-в Моск. хим-технол. ин-та им. Менделеева, крупный специалист и исследователь. Д. Т.

35018. **Джон Питерс. Ван-Слайк** (John P. Peters. Van Slyke Donald D.), Clin. Chem., 1957, 3, № 4, P. 2, 287—293 (англ.)
Краткий очерк жизни и деятельности Дж. Питерса (1887—1955), исследователя в области биохимии и клинич. химии (Иэйлский ун-т). Д. Т.

35019. **Ирвинг Ленгмюр. Рай** (Obituary. Dr. Irving Langmuir (1881—1957). Ray M.), Sci. and Culture, 1957, 23, № 6, 294—295 (англ.)
Некролог. См. также РЖХим, 1958, 31342, 31343.

35020. **Абрам Маркович Дубовицкий (1907—1957).** Хим. пром-сть, 1957, № 8, 501
Некролог А. М. Дубовицкого, специалиста и исследователя в области технологии минер. удобрений (Научный ин-т по удобрениям и инсектофунгицидам). Д. Т.

35021. **Григорий Семенович Петров (1886—1957).** Хим. пром-сть, 1957, № 8, 501
Некролог. См. также РЖХим, 1957, 18053, 40178. Д. Т.

35022. **Раймон Шаронна. Моро** (Raymond Charonnat (1894—1957). Moreau R. C.), Probl. et techn., 1957, № 38, 3—5, 7, 9, 11—13, 15 (франц.)
Некролог Р. Шаронна (1894—1957) — проф. Фармацевтического факультета в Париже, исследователя в области фармацевтич. химии, а также химии комплексных соединений, аналитич., био- и гидрохимии. Д. Т.

35023. **Научная деятельность Е. С. Бурксера (К 70-летию со дня рождения). Фиалков Я. А.,** Укр. хим. ж., 1957, 23, № 6, 824—826
См. также РЖХим, 1958, 31326. Д. Т.

35024. **80-летие профессора Альфреда Вогринца. Лейтнер** (Professor Alfred Wogrinz zum 80. Geburtstag. Leitner G. L.), Prakt. Chem., 1958, 9, № 1, 8 (нем.)
А. Вогринц (род. 1878) — исследователь в области электрохимии, быв. директор Электрохим. ин-та Венского высш. техн. уч-ща. Д. Т.

35025. **Евгений Федорович Гросс (К 60-летию со дня рождения).**— Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 22, 5—7
См. также РЖХим, 1958, 31344. Д. Т.

35026. **Владимир Вильгельмович Стендер. Кирьяков Г. З., Шелудяков Л. Н., Заботин П. И.,** Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 1, 3—4
К 60-летию со дня рождения и 36-летию научной и пед. деятельности. См. также РЖХим, 1957, 76335.

35027. **60-летие профессора Макса Ульмана. Тёфель** (Prof. Dr. habil. Max Ulmann zum 60. Geburtstag. Täufel K.), Nahrung, 1957, 1, № 3, 215-216 (нем.)
М. Ульман (род. 1897) — исследователь в области природных высокомолекулярных в-в (целлюлоза, крахмал и др.) и коллоидной химии (Исследовательский ин-т питания, Потсдам-Ребрюкке). Д. Т.

35028. **Николай Николаевич Семенов.—** (Nikolaj Nikolajevitj Semenov.—), Prix Nobel 1956. Stockholm, 1957, 65—66 (нем.)
Краткие биографич. данные и сведения о научной деятельности; портрет (в связи с присуждением Нобелевской премии по химии за 1956 г.). См. также РЖХим, 1957, 59877. Д. Т.

35029. **Сирил Хиншелвуд.—** (Cyril Hinshelwood.—), Prix Nobel 1956. Stockholm, 1957, 64 (англ.)
Краткие биографич. данные, сведения о научных и почетных званиях и о главных научных публикациях; портрет (в связи с присуждением Нобелевской премии по химии за 1956 г.). См. также РЖХим, 1957, 40189.

35030. **Даниель Бове. Постернак** (Daniel Bovet. Posternak J.), Experientia, 1957, 13, № 12, 504 (франц.)
Д. Бове (род. 1907) — руководитель лаборатории терапевтич. химии Высшего ин-та здравоохранения в Риме, лауреат Нобелевской премии по физиологии и медицине за 1957 г., исследователь в области связи хим. строения в-в и их фармакодинамич. действия. Д. Т.

35031. **25 лет работы Всесоюзного научно-исследовательского института кондитерской промышленности. Мартынов М. И., Соколовский А. Л.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 12, 1—4

35032. **Некоторые стороны развития фармации в Аргентине. Арзамасцев А. П.,** Аптечн. дело, 1957, 6, № 6, 75—77
Приведены некоторые сведения о системе подготовки специалистов, об истории фармакопеи, об этапах развития фармацевтич. пром-сти (по книге Gignoli Fr., Historia de la Farmacia Argentina, Córdova, 1953).

35033. **Опыт изучения валентности химических элементов в VII классе. Клещева Е. П.,** Докл. Акад. пед. наук РСФСР, 1957, № 4, 25—28

35034. **Методика организации практических занятий и самостоятельные работы студентов при изучении кристаллографических дисциплин. Франк-Каменецкий В. А.,** Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 24, 97—103 (рез. англ.)

35035. **Опыт классификации процессов химической технологии. Леванидов Л. Я.,** Уч. зап. Челяб. гос. пед. ин-т, 1957, 3, № 1, 74—84
Методическое рассмотрение применительно к задачам политехнизации обучения в средней школе. Д. Т.

35036. **Действующие модели производства соляной и серной кислот. Солдатенков И.** (Дзеючыя мадэлі вытворчасці саляной і сернай кіслот. Салдаценкаў І.), Совецкая школа, 1957, № 4, 69—75 (белорусск.)
Схемы, описания и указания по проведению демонстрации (синтетич. соляная к-та и серная к-та по контактному способу). Д. Т.

35037. **Изготовление мыла. Флёрке** (Seifenbereitung. Flörke W.), Math. und naturwiss. Unterr., 1957, 10, № 1, 33—34 (нем.)
Приведены описания двух опытов для школьного хим. кружка: 1) приготовление медицинского мыла (Sapo medicatus, по VI Герм. Фармакопее) и 2) мыловарение по технич. процессу. Д. Т.

35038. **Любительские опыты по химии. Хок** (Experimenting with chemistry. Hawk Burton L.), Chemistry, 1957, 30, № 9, 1—95 (англ.)
Описания и общедоступные пояснения многочисленных опытов для домашней лаборатории (54 темы по

разделам: газы; цвет, красители, краски; огонь; металлы; р-ры; электрохимия; паяльная трубка; элементы-неметаллы). Д. Т.

35039 К. **Очерки по истории кирпичного производства в России. X — начало XX вв. Черняк Я. Н.** М., Промстройиздат, 1957, 168 стр., илл., 4 р. 5 к.

35040 К. **Георгий Григорьевич Уразов (1884—1957).** Библиография. Сост. **Нестерова Н. М. Вступит.** статья **И. Н. Лепешкова и Н. Н. Сироты** (Материалы к библиогр. ученых СССР. АН СССР. Сер. хим. н., вып. 25). М., АН СССР, 1957, 64 стр. 1 р. 40 к.

35041 К. **Химия на пришкольном учебно-опытном участке.** (Учебно-метод. пособие для учителей средн. школы). **Мясницын А. А.** Воронежск. обл. ин-т усоверш. учителей. Воронеж, 1957, 23 стр.

35042 К. **Химия. Учебник для 7-го класса [семилетн. и] средн. школы. Изд. 5-е. Кирюшкин Д. М.** М., Учпедгиз, 1958, 112 стр., илл., 90 к.

35043 К. **Химия. Учебник для VIII класса. Рабега, Ришави** (Chimia. Manual pentru clasa a 8-a. Rabega Constantin, Rişavi Iosif. Bucureşti, Ed. stat didact. şi pedagog., 1957, 223 p., il., 4,50 lei) (рум.)

35044 К. **Химия. Учебник для VIII класса. Рабега, Ришави.** Перев. с рум. (Vegytan. Tankönyv a 8 osztalv. szamara. Ford. Romanbol. Rabega C., Rişavi I., Bukarest, Allami Tanügyi és Pedagog. Könyvkiado, 1957, 224 l., ill., 4,50 lei) (венг.)

35045 К. **Химия. Учебник для VIII класса. Рабега, Ришави.** Перев. с рум. (Chemie. Lehrbuch für die 8. Klasse. Rabega Constantin, Rişavi Iosif. Übers. aus dem Rum. Bukarest, Staatsverl. Didakt. und Pädagog. Lit., 1957, 236 S., ill., 4,50 lei) (нем.)

35046 К. **Органическая химия. Учебник для химических училищ. Берал, Запан** (Chimie organică. Manual pentru şcoli de chimie. Beral Edith, Zapan Mihai. Bucureşti, Ed. tehn., 1957, 456 p., il., 15,50 lei) (рум.)

35047 К. **Немецко-русский словарь, сокращений, встречающихся в химической литературе.** Сост. **Шварпман Е. М.** Казахск. ун-т. Алма-Ата, 1957, 31 стр.

См. также: Опред. понятий: обратимость 35325; физ.-хим. механика 35605. Новый элемент 35645. Новый минерал 35711. Стат. методы 35840, 36433. Классиф., номенклатура 35712, 35764, 35808, 37171, 37402. Персоналия: Менделеев 35640, 35641. История: 37350, 37376, 37483. Институты: 37067, 38319. Конференции: 35086, 35182, 35226, 35316, 36525, 36526, 36443—36447, 36970. Учебная лит-ра: 35053, 35054, 32575, 35315, 36492, 37242, 37481, 37482. Примен. сч.-реш. устройств 35063

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

35048. **Химические исследования в Исследовательском центре по атомной энергии (Харвел). Спенс** (Chemical research at the Atomic Energy Research Establishment, Harwell. Spence R.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A243**, № 1232, 1—14 (англ.)

Общий обзор основных направлений исследований в следующих областях: неорганич. химия, жидкостная экстракция, радиационная химия, активационный анализ, новые приборы и материалы. Библ. 30 назв. А. Н.

35049. **Возможное видоизменение квантовой механики путем введения высшей производной по аналогии с теориями броуновского движения. Намики, Сайто** (Namiki Mikio, Saito Nobuhiko), Кобаяси ригаку кэнкюсё хококу, Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res., 1957, **7**, № 1, 61—68 (японск.; рез. англ.)

35050. **Теория возмущений для системы многих тел. Тобокман** (Many-body perturbation theory. Tobocman W.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 1, 203—208 (англ.)

35051. **Электронный парамагнитный резонанс. Альтшулер С. А., Козырев Б. М.,** Успехи физ. наук, 1957, 63, № 3, 533—573

Обзор. Библ. 140 назв. В. Ш.

35052. **Физико-химическая теория пластичности (По материалам акад. АН БССР С. И. Губкина). Барановский М. А., Юркштович Н. А.,** Сб. научн. тр. Белорусск. политехн. ин-т, 1957, № 66, 117—136

35053 К. **Физическая и коллоидная химия (Краткий курс). Изд. 2-е перераб. Медведев П. И.** М., Сельхозгиз, 1957, 318 стр., илл., 6 руб.

35054 К. **Лабораторные работы по физической химии. Часть I. Санталов Ф. А., Ярым-Агаев Н. Л., Титова В. А., Рудин В. Я.** Донецк. индустр. ин-т, Сталино, 1956, 83 стр., илл.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор *Г. А. Соколик*

35055. **Радиус распределения ядерного заряда и энергия связи ядра. Цзэн Цзинь-янь,** Ули сюэбао, Acta phys. sinica, 1957, **13**, № 5, 257—264 (кит.; рез. англ.)

На основе анализа эксперим. (рассеяние электронов большой энергии, рентгеновские спектры μ-мезоатомов) авторы заключают, что радиус распределения ядерного заряда R_p очень хорошо соответствует зависимости $Z^{1/3}$ от атомного номера вместо обычного соотношения $R_p \approx A^{1/3}$. При таком предположении была произведена модификация полуэмпирич. ф-лы для массы. Член с кулоновской энергией рассматривается в виде $(^3/_5) Z^2e^2/ r_{0p}Z^{1/3}$. Согласие вычисленных по этой новой ф-ле энергий связи ядер с эксперим. данными определено лучше, чем в случае старой ф-лы Бете—Вейцзеккера. Новая ф-ла очень точно предсказывает также массовые числа наиболее β-устойчивых ядер. Резюме автора

35056. **Нечетные состояния O^{16} и N^{16}. Эллиотт, Флауэрс** (The odd-parity states of ^{16}O and ^{16}N. Elliott J. P., Flowers B. H.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A242**, № 1228, 51—80 (англ.)

Авторы изучают «первую возбужденную конфигурацию» O^{16} и N^{16} как простейший вариант образования схемы нечетных состояний этих ядер. С помощью модели оболочек рассчитывается энергетич. спектр возбужденных таким образом ядер O^{16} и N^{16}. Показывается, что путем спец. подбора параметров потенциала взаимодействия можно добиться соответствия теоретич. схемы нечетных состояний с эксперим. данными. Потенциал взаимодействия считается центральным и выбирается в виде: $V_{ij} = {}^1/_3 V_c \tau_i \tau_j (0,3 + 0,7\sigma_i\sigma_j)$ exp. $(-r/a)/(r/a)$, где $r = |r_i - r_j|$. При $a = 1,4 \cdot 10^{-13}$ *см*

V_c должна быть порядка 50 *Мэв*, чтобы получить энергию связи дейтрона. Приведено несколько примеров электрич. квадрупольных и октупольных переходов в ядрах N^{16} и O^{16}, усиливаемых коллективными колебаниями сердцевины ядер. В. Асрибеков

35057. Уровни низкой энергии в Eu^{151}. Бизи, Джермоньоли, Цаппа (The low — lying energy levels of ^{151}Eu. Bisi A., Germagnoli E., Zappa L.), Nucl. Phys., 1957, 3, № 5, 670—678 (англ.)

Исследован распад $Gd^{151} \rightarrow Eu^{151}$, вызванный захватом орбитального электрона, с $T_{1/2}$ 150 дней. Образец активного Gd получался с помощью облучения Eu_2O_3 дейтронами с E 26 *Мэв*, по р-ции (d, 2 n). γ- и X-излучения при распаде Gd^{151} изучались с помощью люминесцентного спектрометра. Линии с $E > 300$ *кэв* считаются не принадлежащими Gd^{151}. Некоторые из них приписаны долгоживущему Eu^{154}. Исследуется спектр внутренней конверсии. Приведена схема уровней Eu^{151}. Г. Соколик

35058. Уровень O^{17} с E 870 *кэв*. Мозер, Хагедорн (870-kev level in O^{17}. Mozer F. S., Hagedorn F. B.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 4, 1270—1271 (англ.)

Р-ция O^{16} (d, p) O^{17*} исследована при E_d 999 *кэв*. Изучался дублетный уровень с E 870 *кэв*, обнаруженный в работе (РЖФиз, 1957, 19327). Показано, что дублет при E 870 *кэв* отсутствует в O^{17}. Энергия р-ции найдена равной 1049,0±2,2 *кэв*. Г. Соколик

35059. К вопросу об электрическом шестнадцатипольном моменте первого возбужденного состояния ядра Cd^{111}. Наруми, Мацуо (A note concerning the electric hexadecapole moment of the first excited ^{111}Cd nucleus. Narumi H., Matsuo S.), Nuovo cimento, 1957, 6, № 2, 398—399 (англ.)

Изучается угловая корреляция между каскадными γ-квантами, испускаемыми ядрами Cd^{111} при K-захвате. Так как квадрупольное взаимодействие исчезает вследствие симметрии внешнего ядерного поля, электрич. взаимодействие может быть связано только с 16-польным моментом ядра. Авторы отмечают, что теоретич. оценки дают для 16-польного момента максим. значение 10^{-48} *электрон см⁴* в резком разногласии с экспериментом, что может быть объяснено за счет взаимодействия квадрупольного момента ядра с решеткой. Л. Гольдин

35060. Элементарные частицы. Блэккетт (The elementary particles of nature. Sylvanus Thompson Mem. lecture, 1957. Blackett P. M. S.), Brit. J. Radiol., 1958, 31, № 361, 1—10 (англ.)

Популярная статья. Г. С.

35061. Мезоний и антимезоний. Понтекорво Б., Ж. эксперим. и теор. физ., 1957, **33**, № 2, 549—551

Законы сохранения ядерного и нейтронного заряда не запрещают перехода мезония ($\mu+e-$) в антимезоний. Аналогично переходу $K_1^0 \rightarrow K_2^0$, который приводит к возможности представления нейтр. K-мезонов как суперпозиции K_1^0- и K_2^0-мезонов, характеристич. время перехода $(\mu+e-) \rightarrow (\nu+\tilde{\nu}) \rightarrow (\mu-e+)$ определяется разницей масс Δm между симметричной и антисимметричной по мезонию и антимезонию системами. Произведена оценка времени перехода. И. Ивантер

35062. Фотопластинки «Фудзи ЕТ-7А», применяемые при исследовании атомного ядра. Имаэда, Нихон буцури гаккайси, 1957, 12, № 11, 540—541 (японск.)

См. также раздел *Изотопы*

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

35063. Вычисление атомных волновых функций и сил осцилляторов на электронной счетной машине. Вайнштейн Л. А., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 4, 313—321

Вычисляются волновые функции оптич. электрона и силы осцилляторов с помощью полуэмпирич. метода, использующего эксперим. значение энергии ионизации в качестве энергетич. параметра в радиальном ур-нии Шредингера. Показано, что такой выбор энергетич. параметра соответствует несколько заниженным значениям, т. е. соответствует недостаточно быстрому затуханию волновых функций. Предложена модификация полуэмпирич. метода, в которой потенциал атомного остатка вычисляется по линейно деформированным волновым функциям. Параметр деформации определяется как собственное значение радиального ур-ния. Решение задачи проведено на электронных счетных машинах БЭСМ и М-2. Вычисления проводились без учета обмена. Составленная программа пригодна для любого уровня и любого атома и включает всю совокупность необходимых расчетов. Описана методика вычислений и последовательность операций в программе. Как показали расчеты, при использовании деформации атомного остатка можно вычислять поле атомного остатка по сравнительно грубым безузловым аналитич. функциям. Приведены силы осцилляторов для ряда переходов в Na, K, Cs, He, Mg, Ca, Cd, Hg, O. Полученные результаты сопоставляются с эксперим. данными и другими теоретич. расчетами. Делается вывод, что расхождение с экспериментом обусловлено непригодностью одноконфигурационного приближения. Л. Вайнштейн

35064. Обобщение статистической теории атома Томаса — Ферми — Дирака на случай конечных значений температуры. Кауан, Ашкин (Extension of the Thomas — Fermi — Dirac statistical theory of the atom to finite temperatures. Cowan R. D., Ashkin J.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 1, 144-157 (англ.)

Развивается обобщенная статистич. теория атома с учетом обмена и отличной от нуля т-ры, в которой распределение пространственной плотности электронов определяется из обыкновенного ур-ния Пуассона, а их распределение по импульсам — из нелинейного интегрального ур-ния. Показывается, что интегральное ур-ние в двух предельных случаях (в случаях почти полного вырождения и почти полного отсутствия вырождения) имеет аналитич. решение. Описывается метод численного интегрирования этого ур-ния в промежуточном случае. Результаты применения теории к атому Fe представлены графиками. Приводятся: радиальный ход потенциальной функции и электронной плотности; давление на границе атома; полная электронная энергия и ее отдельные слагаемые; электронная энтропия как функция от плотности ϱ в пределах от 0,1 ϱ_0 до 10 ϱ_0 ($\varrho_0 = 7{,}85$ *г/см³*). Все указанные графики даются для различных значений т-ры от $kT = 0$ до $kT = 1000$ *эв*. Анализ результатов показывает, что учет обмена приводит приближенно к следующему понижению полной энергии и энтропии атома, а также давление на границе атома (по сравнению с ур-нием Томаса — Ферми): при $kT = 10$ *эв*: $\sim 40\%$, при $kT = 100$ *эв*: $\sim 10\%$; при $kT = 1000$ *эв* эффектами обмена можно пренебречь. Приведены также значения полной энергии атома в статистич. модели при $T = 0$, вычисленные с учетом обмена для $Z = 1$—13. Отношение теоретич. и эксперим. значений монотонно убывает от 2,065 (при $Z = 1$) до 1,327 ($Z = 13$). В работе содержится также общее исследование термодинамич. свойств атома в обобщенной статистич. теории. В частности, показывается, что гиббсова свободная энергия для атома имеет вид произведения числа электронов на хим. потенциал. Т. Ребане

35065. Алгебраическая таблица коэффициентов Клебша — Гордана для $j_2 = {}^5/_2$. Мелвин, Свами (Algebraic table of vector-addition coefficients for $j_2 = {}^5/_2$. Melvin M. A., Swamy N. V. V. J.), Phys. Rev., 1957, 107, № 1, 186—189 (англ.)

Используя выражение для коэф. Клебша — Гордана через обобщенный гипергеометрич. ряд ${}_3F_2$ и упрощая это выражение с помощью тождеств Томэ, авторы получают алгебраич. ф-лу для коэф. Клебша — Гордана. Эта ф-ла имеет вид суммы, число слагаемых в которой равно наименьшему из числа $(j_2 + 1 - |m_2|)$ или $(j_2 + 1 - |j - j_1|)$. Число слагаемых в опубликованных до сих пор ф-лах гораздо больше. Авторы используют полученную ими ф-лу для вычисления коэф. Клебша — Гордана с $j_2 = {}^5/_2$ для произвольных значений j_1, j_2, m_1, m_2. Все полученные ф-лы приведены в виде таблиц. А. Базь

35066. ${}^1S$-состояния атома гелия. Коккель (Die ${}^1S$-Zustände des Heliums. Kockel Bernhard), Ann. Physik, 1957, 20, № 1—6, 53—59 (нем.)

Предлагается следующий аналитич. вид приближенной электронной волновой функции терма $1sns{}^1S$ атома He при $n = 1$, 2 и 3: $\psi_n(r_1, r_2) = (\alpha_0 k^3/\pi)\cdot\exp[-k\cdot(r_1 + r_2)] + (\beta k^4/\pi\sqrt{6})\rho\exp[-k(r_1 + r_2)] + \sum_{l=1}^{3}\alpha_l\varphi_l\cdot(r_1, r_2)$, где $\varphi_l(r_1, r_2) = 2^{-1/2}[\psi_{1s}^{(2)}(r_1)\psi_{ns}^{(1)}(r_2) + \psi_{ns}^{(1)}(r_1)\psi_{1s}^{(2)}(r_2)]$. Обозначения: r_i — расстояние i-го электрона от ядра; ρ — расстояние между электронами, $\psi_{ns}^{(z)}$ — водородоподобная ns-функция электрона в поле ядра с зарядом z. Функция ψ_n содержит 5 независимых параметров: k, β, α_1, α_2 и α_3. Значение $k = 1{,}85$ фиксируется из условия минимума энергии основного состояния атома He ($1s^2\,{}^1S$), вычисленной при условии: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 0$. Путем варьирования коэф. β, α_1, α_2 и α_3 находятся приближенные волновые функции и уровни энергии ${}^1S$-термов для конфигураций $1s^2$, $1s2s$ и $1s3s$. Относительные ошибки вычисленных значений полной энергии для указанных конфигураций составляют соответственно 0,9, 2,0 и 2,4%. Показывается, что простое вычисление математич. ожидания энергии атома He с несимметризованными волновыми функциями вида $\varphi_n = \psi_{1s}^{(2)}(r_1)\,\psi_{ns}^{(1)}(r_2)$ дает значения полной энергии термов $1sns\,{}^1S$ (при $2 \leqslant n \leqslant 12$) с погрешностью, не превосходящей 1%. Приводятся также результаты аналогичных расчетов термов $2sns\,{}^1S$ (при $3 \leqslant n \leqslant 7$), произведенных с несимметризованными волновыми функциями типа $\chi_n = \psi_{2s}^{(2)}(r_1)\,\psi_{ns}^{(1)}(r_2)$. Т. Ребане

35067. Волновое уравнение для гелия. Бартлетт (Helium wave equation. Bartlett James H.), Phys. Rev., 1955, 98, № 4, 1067—1070 (англ.)

Волновая функция основного состояния He получена методом, требующим итерации лишь в одном направлении; значения функций в произвольной плоскости взаимно согласованы путем одновременного решения 30 ур-ний с 30 неизвестными. Локальное значение энергии $H\Phi/\Phi$ приблизительно постоянно в большей части пространства: максим. отклонения от постоянного значения имеют место при больших расстояниях между электроном и ядром. Достигнутая точность недостаточна для надежного определения собственного значения, однако совпадение с эксперим. значением, по-видимому, не хуже 0,5%. Резюме автора

35068. Приложение к теории возмущений для атома гелия. Герхаусер, Мэтсен (Application to perturbation theory to the helium atom. Gerhauser J. M., Matsen F. A.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1359 (англ.)

С помощью теории возмущений во втором приближении получено выражение для энергии атома He: $E_1 = -Z^2 + 5Z/8 - 0{,}1257$ ат. ед., т. е. $E_1 = 2{,}8757$ ат. ед. Этот результат несколько лучше вычислений Хартри. Указывается, что аналогичные результаты получены для Li. Н. К.

35069. Исследование семейства приближенных волновых функций атома гелия. Муншм (Étude d'une famille de fonctions d'onde approchées pour l'atome d'hélium. Munschy G.), J. phys. et radium, 1955, 16, № 6, 473—479 (франц.)

35070. Естественные спиновые орбиты для гелия. Шалл, Лёвдин (Natural spin orbitals for helium. Shull Harrison, Löwdin Per-Olov), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 8, 1565 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 25140.

35071. Энергия основных состояний He, Li+ и O^{6+}. Чандрасекхар, Герцберг (Energies of the ground states of He, Li+ and O^{6+}. Chandrasekhar S., Herzberg G.), Phys. Rev., 1955, 98, № 4, 1050—1054 (англ.)

Проведен полный 14-параметровый расчет основного состояния He и аналогичные 10-параметровые расчеты для Li+ и O^{6+}. Кроме того, выполнен 18-параметровый расчет для He с использованием четырех наиболее важных из 11 членов (они испытывались отдельно в качестве 15-го параметра), но без минимизирования относительно шкального параметра k. Подобные 12-параметровые расчеты выполнены для Li+ и O^{6+} с использованием двух наиболее важных членов сверх десятого в расчете He. В результате найден 18-параметровый нерелятивист. ионизац. потенциал 198311,4 $см^{-1}$. Ряд из 6-, 10-, 14-, 18-параметровых значений, по-видимому, сходится к значению 198312,3 $см^{-1}$ с ошибкой менее 2 $см^{-1}$. Добавление релятивист. поправок приводит к значению 198310,4 $см^{-1}$, согласующемуся в пределах 0,1 $см^{-1}$ с позднейшим эксперим. значением. Величина Лэмбовского смещения основного состояния He (по сравнению с He+), учитывая неопределенности в теоретич. и в эксперим. значениях, должна составлять менее 3 $см^{-1}$, что не противоречит настоящим теоретич. оценкам. Подобное же согласие, но в пределах более значительных ошибок, найдено для 12-параметровых значений энергии основных состояний Li+ и O^{6+}. Резюме авторов

35072. «Электронное» расширение и сдвиг спектральных линий гелия. Кайвел (Electron broadening and shift of spectral lines of helium. Kivel Bennett), Phys. Rev., 1955, 98, № 4, 1055—1060 (англ.)

Показано, что квантовомеханич. теория взаимодействия атомов со свободными электронами, построенная Кайвелом, Блумом и Маргенау, приводит не только к выводу о наличии так называемого «электронного» расширения линий атомных спектров, но также и к выводу о существовании некоторого сдвига этих линий. Вышеуказанная теория применена к спектральным линиям He I. Приведены результаты проверки теории с экспериментом. «Электронное» расширение и сдвиг обнаружены у нескольких линий серии $nd^3D \rightarrow 2p^3P$ He I. Особенно хорошо наблюдались эти эффекты у линии $3d^3D - 2p^3P$, обладающей малым штарковским сдвигом и небольшим «ионным» расширением. Как «электронное» расширение, так и «электронный» сдвиг значительно возрастают с возрастанием плотности взаимодействующих с атомами электронов. Л. Б.

35073. Волновые функции и уровни энергии атома железа, найденные по обобщенному методу Хартри — Фока. Вуд, Пратт (Wave functions and energy levels for Fe as found by the unrestricted Hartree — Fock method. Wood J. H., Pratt G. W., Jr), Phys. Rev., 1957, **107**, № 4, 995—1001 (англ.)

Излагаются результаты расчета основного состоя-

ния атома Fe $^5D_4$ по обобщенному методу Хартри — Фока, предложенному ранее одним из авторов (РЖХим, 1957, 29506). В отличие от обычного метода Хартри — Фока, радиальные волновые функции одноэлектронных состояний, отличающихся лишь ориентацией спина, варьируются независимо. Получаемые при этом обобщенные ур-ния самосогласованного поля с обменом упрощаются: обменные члены заменяются усредненным обменным потенциалом Слетера (Slater J. C., Phys. Rev., 1951, **81**, 385), а угловое распределение электронов в состоянии $^5D_4$ атома Fe считается изотропным. Упрощенные ур-ния решаются методом последовательных приближений. Результаты (радиальные волновые функции, одноэлектронные параметры энергии, потенциальные функции — отдельно для электронов со спинами «α» и «β») приведены в девяти таблицах. Вычисленные авторами радиальные одноэлектронные волновые функции (для всех n и l) смещены в сторону ядра по сравнению с радиальными функциями, вычисленными по методу Хартри (Manning M. F., Goldberg L., Phys. Rev., 1938, **53**, 662). Различие радиальных функций, соответствующих различным ориентациям спина (так называемое явление «обменной поляризации»), оказывается наиболее существенным для $3d$- и $4s$-электронов. Вычисленные авторами одноэлектронные параметры энергии показывают, что электроны со спинами «α» в атоме сильнее связаны, чем электроны со спинами «β». Расчет магнитного форм-фактора Fe, произведенный с функциями, найденными в работе для свободного атома, приводит к хорошему согласию с опытом. Расщепление тонкой структуры, вычисленной с теми же функциями, превосходит соответствующее расщепление, вычисленное с функциями Хартри. Оба последних факта показывают, что усредненный обменный потенциал Слетера несколько преувеличивает обменное взаимодействие, а вместе с тем и притяжение электронов к ядру. С помощью найденных ns-функций (n = 1, 2, 3, 4) вычислялась плотность нескомпенсированного спина у ядра в ионе Mn^{2+} $3s^23p^63d^5(^6S)$. Теоретич. значение (—2,4 ат. ед.) находится в хорошем согласии со значением, найденным из сверхтонкой структуры (—3 ат. ед.) (ион Mn^{2+} взят вместо Fe ввиду равенства нулю спина ядра у наиболее распространенного изотопа Fe). Отмечается, что обменное расщепление одноэлектронных атомных уровней, соответствующих различным ориентациям спина электрона, приводит к расщеплению зоны $3d$-электронов и зоны проводимости в кристалле Fe, которое существенным образом проявляется в магнитных свойствах Fe. Т. Р.

35074. Многоквантовые переходы между атомными уровнями. Винтер, Броссель (Transitions à plusieur quanta entre niveaux atomiques. Winter Jacques, Brossel Jean), Arch. sci., 1956, **9**, fasc. spécial., 148—151 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 76355.

35075. Электронная поляризуемость ионов. Стернхеймер (Electronic polarizabilities of ions. Sternheimer R. M.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 6, 1565—1569 (англ.)

Вычислены дипольные α_d и квадрупольные α_q поляризуемости гелиеподобных и щел. ионов, а также Cl^- и Cu^+. Вычисления проделаны методом возмущения. В качестве невозмущенной волновой функции использовались функции Хартри или Хартри—Фока. Результаты численного и аналитич. метода расчета α_d согласуются с точностью до 1—5% для всех ионов, за исключением H^-, для которого получены соответственно величины 13,4 и 16,1 А^3. Величины α_q также согласуются для всех рассмотренных ионов, за исключением H^- (66,5 и 71,1 А^5). Значения α_q для щел. ионов (в единицах А^5): N^+ (0,0562), K^+ (0,733), Rb^+ (2,990), Cs^+ (7,80). Для ионов Cl^- и Cu^+ соответственно получены следующие значения α_q 13,77 и 1,280 А^5. Значения α_d, вычисленные автором, согласуются с результатами эксперим. измерений. А. Барская

35076. Об изоэлектронных ионах. Куросава, Бусэйрон кэнкю, 1955, № 87, 50—57 (японск.)

Приводятся данные относительно некоторых соотношений для изоэлектронных ионов, как, напр., энергии, волновой функции, коэф. поляризации и т. д., полученные из простых математич. теорем, касающихся постоянных значений для гамильтониана. Если некоторый гамильтониан формально разложить на два, $H = H_1 + H_2$, то между E, E_1 и E_2, наиболее низкими собственными значениями операторов H, H_1 и H_2, будет существовать следующая зависимость: $E \geqslant E_1 + E_2$. Если ψ, соответствующая собственному значению E оператора H, мало отличается от ψ_1 и ψ_2, соответствующих собственным значениям E_1 и E_2 операторов H_1 и H_2, то E мало отличается от суммы $E_1 + E_2$. Гамильтониан иона Li^+ $H_{Li^+} = K_1 + K_2 - 3/r_1 - 3/r_2 + 1/r_{12}$, где K_1 и K_2 — операторы кинетич. энергии, можно разложить на два: $\{x(K_1 + K_2) - 2/r_1 - 2/r_2 + 1/r_{12}\} + \{(1-x)(K_1 + K_2) - 1/r_1 - 1/r_2\}$. Здесь x — некоторый параметр, принимающий значение от 0 до 1. Содержание первых скобок соответствует гамильтониану атома He, электронная масса которого равна $1/x$, а вторых — гамильтониану двух невзаимодействующих атомов водорода с электронными массами, равными $1/(1-x)$. Миним. собственные значения для каждого из них: $-E_{He}/x$ и $2E_H/(1-x)$, где E_{He} и E_H — энергии атомов He и водорода в основном состоянии. Поэтому $E_{Li^+} \leqslant E_{He}/x + 2E_H/(1-x)$. Миним. значение правой части как функции от x, достигаемое при $x_0 = \sqrt{E_{He}}/(\sqrt{E_{He}} + \sqrt{2E_H})$, наиболее близко подходит к E_{Li^+}. В этом случае $E_{Li^+} \leqslant (\sqrt{E_{He}} + \sqrt{2E_H})^2$. Если принять $E_H = 1{,}0000$ и $E_{He} = 5{,}8075$, то $E_{Li^+} \leqslant 14{,}623$, тогда как истинное значение $E_{Li^+} = 14{,}560$. В. П.

35077. Уровни энергии редкоземельных ионов. Эллиотт, Джадд, Рансиман (Energy levels in rare-earth ions. Elliott J. P., Judd B. R., Runciman W. A.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A240**, № 1223, 509—523 (англ.)

Сообщаются результаты расчета уровней энергии свободных редкоземельных ионов электронных конфигураций $4f^n$ (n = 2, 3, 4, 5, 6, 7) в рамках схемы Рессела — Саундерса. Из водородоподобных волновых функций методом Рака строится система антисимметризованных ортогональных функций, являющихся базисом неприводимых представлений группы вращения трехмерного пространства и группы перестановок n символов. Все построенные функции определяются квантовыми числами JJ_zLS; $W(w_1w_2w_3)$ или $U(u_1u_2)$. Числа W и U фиксируют неприводимое представление группы перестановок. Приведена таблица всех состояний электронов в конфигурациях $4f^n$, классифицированных по числам JSL, W и U (n = 2, 3, 4, 5, 6, 7). Значения энергии для указанных состояний, найденные путем диагонализации матрицы взаимодействия электронов, выражены через F_2 — второй интеграл Слейтера. Все другие интегралы Слейтера определены через F_2. Спин-орбитальное взаимодействие электронов учтено в первом порядке теории возмущений. Результаты расчета используются далее при рассмотрении состояний иона в кристаллич. решетке. В качестве примера изучено расщепление уровня

$cl = 2$ полем кристалла с точечной симметрией C_{3v}. При сопоставлении теории с экспериментом обнаружены расхождения, которые могут быть связаны как с неточностью оценки интеграла Слейтера F_2, так и с отклонениями от схемы Ресселя — Саундерса.

Д. Гречухин

35078. **Приближенный метод определения экранирующего эффекта в изотопическом смещении спектральных линий.** Хумбах (Eine Näherungsmethode zur Bestimmung des Abschirmungseffektes an der Isotopieverschiebung von Spektrallinien. Humbach Walter), Z. Phys., 1955, **141**, № 1/2, 59—69 (нем.) См. РЖФиз, 1957, 26559.

35079. **Сохранение фазы во время столкновения ориентированного атома натрия с атомом гелия.** Коэн-Таннуджи, Брюссель, Кастлер (La conservation de la phase lors de la collision d'un atome de sodium orienté et d'un atome d'hélium. Cohen-Tannoudji Claude, Brossel Jean, Kastler Alfred), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 8, 1027—1029 (франц.)

Проведены измерения степени поляризации атомов натрия, ориентированных по методу Кастлера, при добавлении к парам натрия, гелия, дейтерия и аргона при давлении в несколько десятых *мм* рт. ст. Степень поляризации тем выше, чем тяжелее молекула примешиваемого газа. Кроме того, добавление постороннего газа уменьшает ширину линий магнитных резонансов оптически ориентированных атомов. Это явление связано с удлинением интервала времени между двумя дезориентирующими процессами. Ориентированный атом натрия испытывает в среднем ~600 столкновений с атомами гелия без потери своей ориентации и без изменения фазы состояния.

В. Антоненко

35080. **Анализ термов первого спектра рения (Re I).** Клинкенберг, Меггерс, Веласко, Каталан (Term analysis of the first spectrum of rhenium (Re I). Klinkenberg P. F. A., Meggers W. F., Velasco R., Catalán M. A.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, **59**, № 5, 319—348 (англ.)

С помощью новых данных по длинам волн, интенсивностям и зеемановскому расщеплению авторы расширили структурный анализ спектра Re I. В области 1700—12 000 A исследовано 2764 линии, для которых приведены длины волн, интенсивности и классификация по энергетич. уровням. Для спектральных термов определены электронные конфигурации. Основное состояние атома Re $5d^5 6s^2\ {}^6S_{5/2}$. Ионизационный предел равен $\sim 63\,530$ *см*$^{-1}$ (7,87 *эв*).

Н. Яшин

35081. **Уширение линий в спектре аргона под влиянием давления.** Ланг (Die Druckverbreiterung im Argonspektrum. Lang Karl), Acta phys. austriaca, 1957, **11**, № 1, 76—87 (нем.)

Изучена зависимость полуширины группы спектральных линий Ar от давления газа в разрядной трубке. Отмечено, что полуширина возрастает линейно с увеличением давления, причем наибольшее уширение наблюдается у линий, обусловленных переходом на 4^1P_1-уровень. Из многочисленных факторов, вызывающих уширение линий, заметно зависят от давления только внутренний штарк-эффект и ударное уширение, вызванное соударением атомов. Из эксперимента следует, что штарк-эффект мал для линий, связанных с переходом на 4^1P_1-уровень. Таким образом, уширение линий обусловлено единственно ударным уширением. Измерение полуширин производилось на установке, включающей автоколлимационный спектрограф и эталон Фабри — Перо. Источником света служила разрядная трубка при постоянном значении тока 30 *ма*.

Л. Авербах

35082. **Энергии возбуждения и ионизации.** Ружо (Énergies d'activation et d'ionisation. Rougeot L.), Inform. scient., 1956, **11**, № 5, 159—166 (франц.)

При расположении элементов в порядке увеличения энергии резонансной линии получается ряд, в котором металлич. свойства убывают монотонно. Энергия ионизации для первого электрона минимальна для элементов первого столбца и возрастает при переходе к инертным газам. Если элементы с одинаковой валентностью расположить в порядке их энергий ионизации, то ряд будет хорошо соответствовать хим. поведению этих элементов. Элемент, который обладает несколькими валентностями, при этом попадает соответственно в несколько валентных групп. В ряду галогенов величина сродства к электрону A меняется в направлении, обратном крит. т-ре T_c. Из эксперим. данных найдено ур-ние $A = 100\,160 - 32{,}4\ T_c$ (A в *кал/г*). По этой ф-ле вычислено сродство к электрону для Cl (86 650) и J (73 600). Дано соотношение между крит. т-рой и энергией ионизации E_i для инертных газов $E_i = 20{,}42 - 0{,}0225\ T_c$.

Л. Авербах

35083. **Энергии возбуждения в линейчатых спектрах.** Аддинк (Excitation energies in line spectra. Addink N. W. H.), Spectrochim. acta, 1957, **9**, № 2, 158—159 (англ.)

В «Таблицах спектральных линий» Зайделя, Прокофьева и Райского энергия возбуждения спектральной линии иона представлена как сумма энергии ионизации соответствующего элемента и энергии возбуждения иона. Подобное представление может привести к выводам, противоречащим эксперим. фактам.

Э. Тетерин

35084. **Рентгеновский спектр L-серии германия.** Боровикова Г. П., Корсунский М. И., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 10, 1438—1444

Исследовалась L-серия рентгеновского спектра Ge. Спектр возбуждался при помощи трубки для флуоресцентного анализа. Возбуждение производилось линиями Al K_{α_1} и K_{α_2}. Разложение в спектр проводилось при помощи вакуумного спектрографа с изогнутым кристаллом слюды. Размер кристалла 10×40 *см*, радиус кривизны 900 *мм*. Т-ра Ge не превышала 50—60°. Обнаружены две близколежащие линии с длинами волн 9561 X и 9620 X. Сопоставление этих данных с расчетными и с известными длинами волн других элементов показывает, что эти линии являются не обнаруженными ранее L_{β_3}- и L_{β_4}-линиями Ge. Дублетное расщепление в спектре Ge оказывается несколько завышенным, что связывается с заполнением M-оболочки у предшествующих элементов. Определено отношение интенсивностей $IL_{\beta_3} : IL_{\beta_1} = 0{,}13$. Исследовано также наличие в спектре германия линий L_{β_6} и L_{γ_5}. В спектре чистого неокисленного Ge линии $L_{\alpha_{1,2}}$ и L_{β_1} имеют дублетную структуру. Более слабые компоненты этих дублетов отнесены к искомым линиям с длиной волны соответственно 10 365 и 10 103 X. В спектре окиси Ge эти линии не обнаружены, что объясняется отсутствием электрона на уровне N_I. При расчетах вводилась поправка на отклонение от закона Вульфа—Брегга. Отсутствие линий L_{β_6} и L_{γ_5} у элементов $Mn^{25} - Ge^{32}$ объясняется окислением Ge в момент возбуждения.

Ю. Донцов

35085. **Рентгеновский спектр полония.** Пид, Беркхард, Стейнифорт, Фобл (X-ray spectra of polonium atomic number 84. Peed W. F., Burkhart L. E., Staniforth R. A., Fauble L. G.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 2, 588—589 (англ.)

Изучался рентгеновский спектр Po^{210}. Обнаружено

4 линии K-серии и 10 линий L-серии. Измеренные длины волн этих линий совпадают с длинами волн, полученными экстраполяцией закона Мозли. Н. Яшин

См. также: Расчет многоэлектронных систем 35050, 35088, 35089. Ат. спектры 35105

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев*

35086. Материалы 1 Совещания по спектроскопии светорассеивающих сред (Москва, 29—30 марта 1956 г.), Изв. АН СССР, Сер. физ., 1957, **21**, № 11, 1469—1548

На совещании были заслушаны, в частности, следующие выступления и доклады: Степанов Б. И., Вступительное слово; Розенберг Г. В., Некоторые аспекты задачи о спектральном анализе светорассеивающих сред и отражательная способность окрашенных полидисперсных веществ; Степанов Б. И., Основные проблемы спектроскопии рассеивающих сред; Чекалинская Ю. И., О кратности рассеяния света; Жидкова З. В., Об определении истинного поглощения адсорбированных веществ по спектрам диффузного отражения (Краткое содержание доклада); Иванов А. П., Торопец А. С., Спектрофотометрическое исследование смесей порошкообразных объектов (Краткое содержание доклада); Иванов А. П., Исследование закономерностей свечения мелкодисперсных люминесцирующих сред. Е. М.

35087. О расчетах по теории возмущений, видоизмененной по методу Ван-Флека. Мас, Ама (Sur les calculs de perturbation effectués par la méthode de Van Vleck. Maes Serge, Amat Gilbert), Cahiers phys., 1957, № 83, 277—284 (франц.)

Изложен метод контактного преобразования гамильтониана $H \to \exp(i\lambda S) H \exp(-i\lambda S)$, при котором недиагональные матричные элементы возмущения 1-го порядка по квантовым числам невырожденных состояний исчезают. Показано, что S может быть определено только с точностью до произвольного аддитивного диагонального оператора, от которого не зависят уточненные собственные значения. Для примера схематично рассмотрена проблема взаимодействия вращений и колебаний в многоатомных молекулах. Е. Никитин

35088. Самосогласованное поле, доставляющее точное значение энергии. Кромхаут (Exact-energy self-consistent field. Kromhout R. A.), Phys. Rev., 1957, 107, № 1, 215—219 (англ.)

Рассматривается система многих частиц, взаимодействующих друг с другом посредством произвольных двухчастичных сил. Строится «модельный» гамильтониан системы, который обладает тем свойством, что одно из стационарных состояний «модельной» системы обладает точно тем же значением энергии, что и данное, наперед заданное состояние рассматриваемой системы. Модельный гамильтониан выбирается таким, чтобы он описывал систему не взаимодействующих друг с другом частиц. Автор показывает, что свойства модельного гамильтониана несколько отличаются от свойств гамильтониана, полученного Бете (РЖФиз, 1957, 16545). Это связано с тем, что Бете применял в своих вычислениях методику теории рассеяния, тогда как автор везде пользовался аппаратом, применимость которого к связанным состояниям строго доказана. В заключение приводятся соображения в пользу того, что волновые функции модельного гамильтониана должны быть хорошим приближением к истинной волновой функции. Обсуждается возможность практич. применения полученных результатов. А. Баз

35089. Статистическая теория многоэлектронных систем. Дискретные базисы представления. Голден (Statistical theory of many-electron systems. Discrete bases of representation. Golden Sidney), Phys. Rev., 1957, 107, № 5, 1283—1290 (англ.)

Для обобщения статистич. теории Томаса — Ферми проведено исследование матрицы плотности многоэлектронных систем. Примененный формализм позволяет провести вычисления матрицы плотности, используя собственные функции обычного гамильтониана. Применяя представление, связанное с соответствующим выбором приближения к гамильтониану, можно без большого труда получить достаточно хорошее описание свойств многоэлектронных систем. В основе рассмотрения — способ приближенного представления $\exp zH$, где H — гамильтониан многоэлектронной системы, а z — комплексное число. С помощью полученного представления найдена матрица плотности и характеристич. значения энергии многоэлектронной системы. Результаты теории применены к исследованию гелиеподобных атомов: He, Li^+, Be^{2+}. Вычислены энергии основного состояния ($1s$) He и трех нижних состояний Li^+, Be^{2+}. Расхождение между вычисленными и наблюдаемыми значениями не превосходит **1%**. Триплет-синглетное расщепление Li^+ получено в первом порядке, вычисленная величина равна половине наблюдаемой. Обсуждается связь настоящей теории с теорией Томаса — Ферми, а также квазиклассич. аппроксимация матрицы плотности. См. также РЖХим, 1958, 13452. А. Осипов

35090. Об изменениях электронной структуры с межатомным расстоянием. Случай H_3 и H_3^+ прямолинейных и симметричных. Лафорг (Sur la variation de la structure électronique avec la distance interatomique cas de H_3 et H_3^+ rèctilignes et symétriques. Laforgue Alexandre), Cahiers phys., 1957, № 79, 93—112 (франц.)

Рассматривается изменение с расстоянием величин и результатов, полученных в предыдущей работе (РЖХим, 1958, 52) для равновесного расстояния H_3 и H_3^+, а именно: вычисляется изменение с расстоянием весов различных валентных схем в методе ионной мезомерии и соответственно различных конфигураций в методе взаимодействия конфигураций, и изменение различных элементов мол. диаграммы нулевого порядка и мол. диаграммы, связанной с электронной плотностью (МД ЭП). Установлено, что полярность H_3 монотонно убывает, а порядок связи убывает после прохождения максимума в точке равновесия с увеличением расстояния, причем в пределе H_3 распадается на изолированные атомы. Описание H_3^+ не дает ясной физ. картины в пределе. Подробно исследуется роль «граничного» электрона, описываемого диаграммой ионизации, представляющей разность МД ЭП для H_3 и H_3^+. Приближенно оценивая погрешность (РЖХим, 1958, 16747), вносимую при описании системы электронов одноэлектронными МО, автор устанавливает, что погрешность, минимальная при $R = 0$, растет с увеличением расстояния так, что МО теряют всякий смысл после диссоциации H_3. При этом оказывается, что чем пригоднее МО-описание, тем меньше зависит величина погрешности от точного знания коэф. в ЛКАО. Н. Гамбарян

35091. Теоретическое исследование пятивалентного фосфора. Картер (A theoretical study of pentavalent phosphorus. Carter C.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 12, 1297—1300 (англ.)

Теоретически рассмотрено строение гипотетич. би-

пирамидальной молекулы PH_5. Для электронной конфигурации принято выражение $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4A')^2$ (РЖХим, 1957, 7152). Для нахождения A' решаются ур-ния самосогласованного поля для $3d$- и $4s$-электронов в поле PH_5^{2+} с конфигурацией аргона и расстояниями $P-H$ $r_0 = 2{,}70$ ат. ед. Найдено $\varepsilon_{4s} = 0{,}55$ и $\varepsilon_{3d} = 0{,}62$ (ε — удвоенная энергия связи внешнего электрона в PH_5^+), так что в отличие от Ca^+ $3d$-электрон связан прочнее, чем $4s$ за счет нецентрального взаимодействия с 5 протонами. Поэтому в качестве A' принята орбита $3d_{z^2}$. Вычислены методом самосогласованного поля радиальные волновые функции P(5+) с конфигурацией $3s3p^33d$ и PH_5 с конфигурацией $3s^23p^63d^2$. Приведены графики функций в зависимости от r. Сопоставление АО (с учетом образования ими МО при комбинировании с орбитами атомов H) с найденными МО показывает, что атомная $3d$-орбита P слишком диффузна для того, чтобы дать связь и превратиться в МО $3d$, гораздо более компактную. Причиной компактности является, по мнению автора, то, что взаимодействие с атомами H растягивает функции $3s$ и $3p$ и сжимает функцию $3d$, так что максимумы всех функций приближаются к r_0. При образовании молекулы $3d$-орбита сильно сжимается, поэтому при рассмотрении гибридизации, приводящей к симметрии D_{3h}, нельзя пользоваться чистой атомной $3d$-функцией, а необходимо включать в нее варьируемый параметр. Эффект сжатия $3d$-орбиты должен быть еще больше при более электроотрицательных атомах, чем H. М. Дяткина

35092. **Распределение электронов в молекуле воды.** Баньярд, Марч (Distribution of electrons in the water molecule. Banyard K. E., March N. H.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1416—1420 (англ.)

Статья состоит из двух частей. В первой части производится анализ углового распределения электронов в молекуле воды, заданного самосогласованными МО Эллисона и Шалла (РЖХим, 1956, 70892). С этой целью вычислены первые 2 члена (характера s- и p-функций) в разложениях указанных МО, а также соответствующей им суммарной электронной плотности (ЭП) по сферич. функциям (с центрами в ядре O). Радиальный ход изотропной части полной ЭП, найденной Эллисоном и Шаллом, обнаруживает близкое сходство с радиальным ходом ЭП, найденной авторами (РЖХим, 1958, 13487) в приближении центрального поля. Во второй части статьи излагается метод расчета рассеяния рентгеновских лучей газом несферич. молекул. Приложение этого метода к молекуле воды приводит к хорошему согласию с опытом как в случае ЭП Эллисона и Шалла, так и в случае ЭП, найденной авторами в приближении центрального поля. Вклад p-части в разложении полной ЭП в интенсивность рассеяния рентгеновских лучей молекулой воды оказывается очень малым. Т. Ребане

35093. **О происхождении полос поглощения спектра иона VO^{2+} в видимой области.** Фурлани (Sull'origine della banda di assorbimento nello spettro visibile dello ione VO++. Furlani Claudio), Ricerca scient., 1957, 27, № 4, 1141—1145 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

По ранее описанному методу (Ilse F. E., Hartmann H., Z. phys. Chem., 1951, 197, № 5/6, 239) выполнен квантовомеханич. расчет уровней холостого d-электрона иона VO^{2+} в поле симметрии $C_{\infty v}$. Численное значение разности энергий двух низших состояний, E_1 и E_2, равно 0,0882 ат. ед., что несколько выше экспериментально наблюдаемого значения (0,0606 ат. ед.), определенного по полосе поглощения VO^{2+} в видимой области спектра. Наблюдаемый дублетный характер этой полосы в спектре объясняется расщеплением одного или двух участвующих в переходе уровней вследствие понижения симметрии $C_{\infty v}$ VO^{2+} в комплексном ионе соответственно до C_{4v} или C_{2v} под влиянием групп второй координационной сферы. В. Алексанян

35094. **Химия свободных радикалов, содержащих кислород. Часть 1. Термохимия алкоксильных радикалов RO и энергия диссоциации кислородных связей.** Грей (Chemistry of free radicals containing oxygen. Part 1. Thermochemistry of the alkoxy radicals RO and dissociation energies of oxygen bonds. Gray Peter), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 3, 344—353 (англ.)

Используя термохим. данные и энергию активации термич. распада простейших нитратов, нитритов, гидроперекисей и диалкилперекисей, найдены теплоты образования (ΔH) простейших алкоксильных радикалов RO при 250° ($R - CH_3$, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, *н*-C_4H_9, *изо*-C_4H_9, *втор*-C_4H_9, *трет*-C_4H_9, *трет*-C_5H_{11}). Полученные ΔH использованы для нахождения энергий разрыва (E) связи O—H в спиртах ($ROH \rightarrow RO + H$). Найдено, что она мало зависит от R и меняется для различных спиртов от 99 до 104 *ккал/моль*. E связи C—O в эфирах ($ROR' \rightarrow R + OR'$) найдена равной 77 *ккал/моль*. E связи C—O в самих алкоксильных радикалах ($RO \rightarrow R + O$) меняется от 89 до 95 *ккал/моль*. Приведены тепловые эффекты р-ций отрыва атома H алкильного радикала от алкоксильных радикалов. Рассмотрен также вопрос о термохимии р-ции диспропорционирования двух алкоксильных радикалов. Г. Сергеев

35095. **Экспериментальная энергия резонанса акридина.** Джэкман, Пакем (The experimental resonance energy of acridine. Jackman L. M., Packham D. I.), Proc. Chem. Soc., 1957, Dec., 349—350 (англ.)

Определены теплоты р-ций Q 5 иминов и соответствующих им вторичных аминов с алюмогидридом лития при 30°, равные для $RCH = NR'$ и $RCH_2 - NHR'$ соответственно, в *ккал/моль* (первый радикал — R, второй — R'): CH_3 и *н*-C_3H_7 27,2 ± 0,40 и 6,03 ± 0,11; C_2H_5 и C_2H_5 28,4 ± 0,04 и 6,03 ± 0,11; C_2H_5 и *н*-C_3H_7 25,0 ± 0,20 и 5,66 ± 0,13; C_2H_5 и *изо*-C_3H_7 21,1 ± 0,04 и 0,40 ± 0,30; *изо*-C_3H_7 и C_2H_5 25,1 ± 0,12 и 4,00 ± 0,35. Из эксперим. данных вычислена Q гидрогенизации $-CH{=}N-$, равная 21,0 ± 0,7 *ккал/моль*. Q гидрогенизации акридина определена аналогичным путем и составляет 18,0 *ккал/моль* при 40°. Из эксперим. данных и взятого из литературы соотношения между энергиями резонанса (ЭР) дигидроакридина и бензола вычислена ЭР акридина 84,0 ± 3,0 *ккал/моль*. В. Колесов

35096. **Потенциалы ионизации аммиака и некоторых аминов.** Ватанабе, Мотл (Ionization potentials of ammonia and some amines. Watanabe K., Mottl Joseph R.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1773—1774 (англ.)

Методом фотоионизации построена фотоионизационная кривая для аммиака (I). По излому на кривой в области 1221,0 ± 1А установлено, что первый ионизационный потенциал (ИП) I равен 10,154 ± 0,01 *эв*. Предполагается, что излом на кривой в области 1234 А связан с переходом 0—1. Колебательная структура кривой имеет $\Delta\nu$, которые хорошо согласуются с известными литературными данными. На примере некоторых аминов исследовано влияние замещения на ИП. Замещение атомов водорода в I алкильным, фенильным и бензольными радикалами приводит к уменьшению ИП. Величины ИП для аминов, полученные описанным в работе способом, несколько отличаются от данных, полученных другими методами. М. Шпак

35097. ***K*-спектры поглощения хлора в хлоридах щелочных металлов.** Баринский Р. Л., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 10, 1381—1386

Получены *K*-спектры поглощения Cl в кристаллах хлоридов Li, Na, K, Rb и Cs. При переходе от Li к Cs длинноволновая ветвь и максимум тонкой структуры постепенно смещаются в длинноволновую сторону. Произведено разложение спектров на две серии линий поглощения (основную и побочную) и непрерывное поглощение. При разложении было принято, что основная серия во всех хлоридах изменена мало, а все наблюдаемые изменения связаны с побочной серией. Обнаружена такая же, как и найденная ранее (РЖХим, 1957, 40380), линейная зависимость эффективного главного квантового числа побочной серии от поляризуемости катиона и линейная зависимость относительной интенсивности линий основной и побочной серий от атомного номера катиона. Найдено, что относительная интенсивность линейно зависит от потенциала ионизации катиона, так что интенсивность линий побочной серии растет с увеличением ионного характера связи. Ширина линий поглощения растет в ряду CsCl — LiCl, что связано, по мнению автора, с уменьшением радиуса катиона, вследствие сближения ионов галогенов и перекрывания их электронных оболочек. М. Дяткина

35098. **Влияние химической связи на тонкую структуру линий *K*β-группы рентгеновского эмиссионного спектра титана в некоторых соединениях. Вайнштейн Э. Е., Васильев Ю. Н.,** Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 1, 53—56

Проведено сравнительное исследование формы, интенсивности и положения $K\beta_1$-, $K\beta''$-, $K\beta_5$-, $K\beta'''$-линий испускания Ti в рутиле, TiC, $TiWC_2$, в нитриде и гидриде титана. Показано, что положение максимумов и форма $K\beta_1$- и $K\beta'''$-линий испускания во всех изученных соединениях остаются неизменными. Это же относится и к линии $K\beta_5$ в рутиле и карбидах. Напротив, положение максимумов $K\beta_5$-полосы в нитриде и гидриде отличается от того, которое характерно для соединения с 4-валентным Ti. Особенно резкие изменения форм и положения полос испускания в различных соединениях наблюдаются для линий $K\beta''$. Относительная интенсивность этих линий по сравнению с линиями $K\beta_5$ в TiO_2, TiC, $TiWC_2$, TiN составляет соответственно 0,52; 0,4; 0,4; 0,18. В гидридах $K\beta''$-линия не была найдена вовсе. Данные по гидридам носят предварительный характер. Ю. Васильев

35099. **Рентгеновские эмиссионные линии *K*β-группы титана в карбидах. Вайнштейн Э. Е., Васильев Ю. Н.,** Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 4, 741—744

Проведено исследование формы, интенсивности и положения $K\beta_1$-, $K\beta''$-, $K\beta_5$-, $K\beta'''$-линий испускания Ti в карбидах (К) (содержание углерода 9—24%). Показано, что при увеличении конц-ии углерода в К возрастает относительная интенсивность $K\beta''$-линии по сравнению с линией $K\beta_5$. Положение максимумов изучавшихся линий испускания во всех исследованных К остается неизменным. Расстояния между максимумами $K\beta''$- и $K\beta_5$-линий 7,9 *эв*. В некоторых малоуглеродистых К обнаруживается дополнительная линия ($K\beta_x$), которая обязана своим происхождением процессам, протекающим в твердой фазе при высоких т-рах в условиях избытка кислорода. Ю. Васильев

35100. **Теоретические вычисления вероятностей переходов в полосах первой отрицательной системы** ($b^4\Sigma_g^- \to a^4\Pi_u^-$)$O_2^+$. **Рао, Ранаде** (Theoretical calculations of transition probabilities in the first negative ($b^4\Sigma_g^- \to a^4\Pi_u^-$) bands of O_2^+. Rao P. S., Ranade J. D.), Indian J. Phys., 1957, **31**, № 10, 491—496 (англ.)

По приближенным методам Маннебека (Physica, 1951, 17, 1001), Маннебека и Рамана (РЖХим, 1955, 31028) были вычислены моменты переходов $C(n', n'')$ и $D(n', n'')$ и вероятности переходов $p(n', n'')$ 16 полос (n' и $n'' = 0, 1, 2, 3$) системы $b^4\Sigma_g^- \to a^4\Pi_u$ молекулы O_2^+. Полученные значения $p(n', n'')$ сравниваются с результатами более точного теоретич. расчета Жармена, Фрезера и Никольса (РЖХим, 1956, 15279), причем величины, рассчитанные по методу Маннебека, оказываются ближе к этим данным. Окончательные выводы предполагается сделать после завершения эксперим. измерений вероятностей переходов. В. Юнгман

35101. **Спектры LiH и LiD в ультрафиолетовой области. Веласко** (Ultraviolet spectra of LiH and LiD. Velasco R.), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 10, 1204—1214 (англ.)

Получены с большой дисперсией спектры поглощения LiH (**I**) и LiD (**II**) в области 2000—3200 Å. С помощью многократного отражения достигнута длина поглощающего слоя 16 *м* при т-рах 800—1000°. Обнаружена новая система из шести полос с красным оттенением, отнесенная к переходу $B^1\Pi - X^1\Sigma^+$. Анализ этой системы, дает следующие значения постоянных в состоянии $B^1\Pi$ в *см*$^{-1}$ для **I** и **II** соответственно: B_e 3,383; 1,908; $D_e \cdot 10^3$ 1,5; 0,44; $H_e \cdot 10^5$ 0,3; 0,13; α_e 0,986; 0,427; γ_e 0,045; 0,006; $\beta_e \cdot 10^3$ 2,2; 0,63; $\delta_e \cdot 10^5$ 3,9; 0,56; ω_e 215,5; 177,28; $\omega_e x_e$ 42,4; 29,13; T_e 34 912; 34 309. Во всех полосах наблюдался обрыв вращательной структуры, который приписан предиссоциации из-за вращения. На основании этого явления диссоциационный предел **I** и **II** был найден равным $34\,495 \pm 2$ и $34\,673 \pm 8$ *см*$^{-1}$, что приводит к энергии диссоциации D_0 основного состояния молекул $2{,}4288 \pm 0{,}0002$ и $2{,}4509 \pm 0{,}0010$ *эв*. В. Юнгман

35102. **Спектр испускания брома, возбужденного в присутствии аргона. Часть 1. Венкатесварлу, Верма** (Emission spectrum of bromine excited in the presence of argon. Part 1. Venkateswarlu Putcha, Verma R. D.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, **A46**, № 4, 251—264 (англ.)

В спектре испускания брома, возбужденного в неконденсированном разряде в присутствии аргона, обнаружены 3 системы дискретных полос в области 2590—2660, 2670—2950, 2970—3150 Å и ряд диффузных полос в области 3190—3340 Å. Колебательный анализ 217 кантов полос Br_2^{81} интенсивной системы 2670—2950 Å позволил отнести нижнее состояние этой системы к известному состоянию $^3\Pi_u(O_u^+)$ с энергией 15 918 *см*$^{-1}$, в то время как верхнее состояние с энергией 51 802 *см*$^{-1}$ на основании анализа электронных конфигураций молекулы Br_2 было отнесено к необнаруженному еще состоянию $^1\Sigma_g^+(O_g^+)$. Если колебательные постоянные $\omega_0' = 149{,}2$ и $\omega_0 x_0' = 1{,}15$ *см*$^{-1}$, то линейная экстраполяция по этим постоянным приводит к заниженному значению энергии диссоциации, что объясняется предположением об ионном характере состояния $^1\Sigma_g^+$. Другой выбор постоянных $\omega_0' = 149{,}35$, $\omega_0 x_0' = 1{,}25$, $\omega_0 y_0' = 0{,}01$, $\omega_0 z_0' = 0{,}00003$ *см*$^{-1}$ также удовлетворительно описывает эксперим. данные, но приводит к более высокому значению энергии диссоциации. Измеренный изотопич. эффект ряда полос подтверждает правильность колебательного анализа. Обсужден вопрос о влиянии постороннего газа на характер возбуждения спектра, а также о возможности наблюдения этой системы полос в поглощении. В. Юнгман

35103. **Спектр молекулы P_2^+. Нарасимхам** (The spectrum of the P_2^+ molecule. Narasimham N. A.), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 10, 1242-1249 (англ.)

В спектре испускания P_2^+ исследованы 2 системы полос в области 3400—3850 ($^2\Pi - {}^2\Pi$) и 3900—4400 ($^2\Sigma - {}^2\Sigma$). В системе $^2\Pi - {}^2\Pi$ верхнее состояние является нормальным, а нижнее — обращенным. Приве-

дена схема наблюденных колебательных уровней и соответствующие величины B_v и $\Delta G(v)$ для этих состояний, относящихся к случаю Гунда *a*. В системе $^2\Sigma - {}^2\Sigma$ определена лишь относительная нумерация колебательных уровней и вычислены нулевые частоты девяти полос и вращательные постоянные верхнего и нижнего состояний. Обсуждается вопрос об электронных конфигурациях молекулы P^+. Предполагается что $^2\Pi$ (обр.) является основным состоянием молекулы. В. Юнгман

35104. **Спектр воздуха при 5750° К в ультрафиолетовой области. Уэрстер, Глик** (Ultraviolet spectrum of air at 5750° K. Wurster W. H., Glick H. S.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 5, 1218—1219 (англ.)

Проведено спектроскопич. исследование воздуха, нагреваемого в ударной трубе до 5750° К. Спектр испускания воздуха в области < 2800 А состоит, главным образом, из γ-полос NO. Предварительное исследование спектра поглощения воздуха при 4500° К дало аналогичные результаты. В. Юнгман

35105. **Спектр азота в области 0,9—2,6 μ. Хепнер, Эрман** (Spectre de l'azote entre 0,9 et 2,6 μ. Hepner G., Herman L.), Ann. géophys., 1957, **13**, № 3, 242—248 (франц.)

С помощью установки, состоящей из спектрометра с дифракционной решеткой и сернисвинцового фотоэлемента, изучались спектры испускания атомарного и молекулярного азота в области 0,9—2,6 μ. Были измерены длины волн нескольких новых полос системы $B^3\Pi - A^3\Sigma$ и обнаружена новая система полос, очевидно, связанная с квинтетным уровнем. Найдено также несколько новых линий NI. По измеренным относительным интенсивностям найдено число молекул N_2 на различных колебательных уровнях электронной конфигурации $B^3\Pi$. Резюме авторов

35106. **Определение природы элементарного излучателя для случая не совпадающих по направлению осцилляторов поглощения и излучения. Гуринович Г. П., Севченко А. Н.**, Тр. Ин-та физ. и матем. АН БССР, 1957, вып. 2, 3—18

35107. **Замечания к вопросу о концентрационной деполяризации. Кечкеметь** (Beiträge zur Frage der Konzentrationsdepolarisation. Ketskeméty I.), Acta phys. et chem., 1955, **1**, № 1—4, 29—33 (нем.)

Уточнен вывод ф-лы для зависимости степени поляризации флуоресценции р-ра от конц-ии растворенного в-ва при предположении о наличии безызлучательного переноса энергии между молекулами. В полученной ф-ле обратная величина степени поляризации линейно зависит от конц-ии, что согласуется с эксперим. данными, полученными Феофиловым и Свешниковым (Ж. эксперим. и теор. физики, 1940, **10**, 1372). В. Ермолаев

35108. **Точный метод определения относительного выхода флуоресценции растворов. Бауэр, Фронцковяк** (A method of accurate determination of the relative yield of the fluorescence of solutions. Bauer R., Frąckowiak D.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, cl. 3, 5, № 7, 729—732 (англ.; рез. русск.)

Описан вариант метода одинакового поглощения для измерения относительного выхода флуоресценции р-ров двух красителей, спектры излучения которых близки. Возбуждение осуществляется монохроматич. светом, наблюдение ведется фотоэлектрически в спектрально не разложенном свете. Приводится ряд поправок (учет поглощения р-рителя, рассеянного света и др.), необходимых для получения возможно более точных результатов. В. Ермолаев

35109. **О значении кривых поглощения для изучения строения растворенных комплексов. Кишш** (Über die Bedeutung der Absorptionskurven in der Strukturforschung gelöster Komplexe. Kiss A.), Acta phys. et chem. Szeged, 1956, **2**, № 1—4, 101—110 (нем.)

Обзорный доклад о теории крист. поля в изложении автора (РЖХим, 1958, 6914, 10300, 10302; см. след. реф.) и о применении спектров поглощения для определения симметрии комплексов и характера связей. М. Дяткина

35110. **Теория поглощения света комплексными соединениями. Кишш** (Eine Theorie der Lichtabsorption von Komplexverbindungen. Kiss A.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **282**, № 1—6, 141—148 (нем.)

Дана следующая классификация переходов, обусловливающих поглощение света комплексными соединениями: *а*) переходы валентных электронов центрального иона, сопровождающиеся изменением главного или побочного квантового числа; *б*) переходы между компонентами основного терма в ионах с незаполненными оболочками; *в*) переходы между основными и возбужденными термами внутри незаполненной оболочки; *г*) переходы, сопровождающиеся переносом заряда от лиганда к центральному иону или наоборот (миграционные переходы); *д*) переходы с возбуждением электронов лигандов; *е*) переходы, сопровождающиеся переносом заряда от молекул р-рителя к лигандам или наоборот, и *ж*) переходы с возбуждением электронов координационной связи. Обсуждаются возможности появления в спектрах поглощения полос перечисленных переходов для различных типов комплексных соединений. В. Алексанян

35111. **Механизм поглощения света комплексами с ковалентными связями. Кишш** (Mechanismus der Lichtabsorption der Komplexe mit kovalenten Bindungen. Kiss A.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, **11**, № 1-2, 113—123 (нем.; рез. русск., англ.)

Автор полагает, что у ковалентных комплексов возможны такие же полосы поглощения, как и у ионных комплексов (полосы типов *а*, *б*, *в*, *г*, *д* и *е*) (см. пред. реф.), и, кроме того, полосы типа *ж*, обусловленные возбуждением электронов, участвующих в ковалентных связях. Полосы типа *б* могут появляться только у парамагнитных комплексов. При этом при определении терма должны учитываться только неспаренные электроны. Если возбуждение электронов ковалентных связей приводит к фотолизу, должна наблюдаться одна полоса типа *ж* — полоса диссоциации, а если имеет место возбуждение без фотолиза — полосы возбуждения и полоса диссоциации. В случае диамагнитных комплексов, у которых нет полос типа *б*, существенным является в основном только поглощение аддендов. На основании изложенных представлений рассмотрены опытные литературные данные по спектрам поглощения ковалентных комплексов. М. Дяткина

35112. **Об отнесении полос в спектрах комплексных соединений V (3+). Хартман, Фурлани** (Über die Zuordnung der Banden bei den Spektren komplexer Vanadin (III)-Verbindungen. Hartmann H., Furlani C.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 9, № 3-4, 162—173 (нем.)

В связи с высказанным ранее (РЖХим, 1955, 25572; 1958; 6890) предположением о том, что вторая полоса поглощения (ПП) октаэдрич. комплексов V (3+) относится к переходу с уровня T_{1g} терма ^3F на уровень той же симметрии терма ^3P, произведено теоретич. и эксперим. исследование спектров (С) комплексов V(3+). Вычислено положение отдельных уровней иона V^{3+} с учетом взаимодействия конфигураций между обоими уровнями типа T_{1g} (происходящими из термов ^3F и ^3P) и показано, что верхний уровень T_{1g} (близкий к исходному ^3P) расположен очень близко к уровню A_{2g}

(из терма ^3F); на основании этого авторы полагают, что переходы $T_{1g}(^3F) \to T_{1g}(^3P)$ и $T_{1g}(^3F) \to A_{2g}$ должны слиться в одну ПП и не следует ожидать появления третьей ПП (см. ссылку выше). Получен С поглощения $[V(CO \cdot N_2H_4)_6] \cdot (ClO_4)_3$. Анализируя этот С и литературные данные по С других комплексов V(3+), авторы заключают, что ПП в области 24 000—25 000 $см^{-1}$ является двойной. Произведено разложение этой ПП на две: коротковолновую интенсивную, отнесенную к переходу на уровень $^3A_{2g}$, и длинноволновую узкую, слабую, отвечающую переходу на уровень $^3T_{1g}(^3P)$. Ход интенсивностей согласуется с тем, что переходы $F \to P$ запрещены, а $F \to F$ разрешены; запрет перехода $F \to P$ снимается лишь в небольшой степени (в отличие от комплексов Ni^{2+}), так как верхний уровень T_{1g} на 96% является P-уровнем и лишь на 4% F-уровнем. Поскольку переход на уровень терма ^3P приводит лишь к малоинтенсивной компоненте второй ПП, авторы считают, что С комплексов V(3+) могут быть объяснены на основе представления о расщеплении терма ^3F в поле лигандов. Уровни, происходящие от расщепления терма ^1D, должны быть близки к $^3T_{2g}(^3F)$, так что соответствующие переходы маскируются первой ПП, а уровни из терма ^1G лежат очень высоко, и переходы должны наблюдаться только в далекой УФ-области. М. Дяткина

35113. Сравнительные исследования по теории поля лигандов. II. Комплексы Ni(2+) и Cu(2+) с полидентатными лигандами и поведение вакантных координационных мест. III. Уменьшение значений интегралов F^k в комплексах Mn(2+) как свидетельство частично ковалентного характера связей. IV. Ванадий (4+), титан (3+), молибден (5+) и другие системы с одним d-электроном. Йёргенсен (Comparative crystal field studies. II. Nickel (II) and copper (II) complexes with polydentate ligands and the behaviour of the residual places for co-ordination. III. The decrease of the integrals F^k for manganese (II) complexes as evidence for partly covalent bonding. IV. Vanadium (IV), titanium (III), molybdenum (V) and other systems with one d-electron. Jørgensen Chr. Klixbüll), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 6, 887—910; 1957, **11**, № 1, 53—72, 73—85 (англ.)

II. Исследованы спектры поглощения комплексов Ni(2+) и Cu(2+) с этилендиаминтетраацетатом, нитрилтриацетатом и β,β′,β″-*трис*-(этиламино)-амина в присутствии лигандов (Л), способных занимать вакантные места в координационной сфере комплексов (вода, аммиак, этилендиамин, ион глицината и CN−). Длины волн исследованных парамагнитных октаэдрич. комплексов Ni(2+) в отличие от интенсивностей меняются регулярно. При образовании смешанных комплексов с аминокислотными Л наблюдаются отклонения от правила «усреднения». Установлено, что синглетный уровень $^1\Gamma_3(D)$ взаимодействует («смешивается») с триплетными уровнями $^3\Gamma_5(F)$ и $^3\Gamma_4(F)$ в тем большей степени, чем меньше расстояние между взаимодействующими уровнями (Δ). Эксперим. данные об интенсивностях полос поглощения удовлетворяют теоретич. соотношению $\varepsilon_1/\varepsilon_2 = \alpha/(1-\alpha)$, где $\alpha = k\xi_{nl}/\Delta$ (ξ_{nl} — постоянная спин-орбитального взаимодействия). Показано, что для осуществления такого взаимодействия не обязательно наличие тетрагон. искажений структуры комплексов. Константы комплексообразования исследованных комплексов больше теоретических, из-за дополнительной стабилизации в поле Л. Величины отклонений приблизительно пропорциональны параметрам стабилизации для комплексов Fe(2+), Co(2+) и Ni(2+) и аномальны для комплексов Cu(2+), что объясняется имеющими место значительными тетрагон. искажениями структуры медных комплексов. Показано, что смешанные комплексы Ni(2+) с аминами и другими Л могут быть классифицированы в соответствии с числом атомов азота, находящихся в первой координационной сфере. Связь CN− с центральным ионом в парамагнитных комплексах Ni(2+) и Cu(2+) не очень прочна и такие комплексы спонтанно превращаются в диамагнитные.

III. Энергии термов частично заполненных l-оболочек выражаются в виде функций от слейтеровских интегралов F^i или линейно связанных с ними интегралов F_i. Ранее указывалось, что рассчитанные величины энергий переходов внутри незаполненных d-оболочек ионов в октаэдрич. комплексах лучше согласуются с опытными данными, если принять, что при переходе от свободного иона к комплексному иону величины интегралов F^i уменьшаются (РЖХим, 1956, 42290). Это уменьшение интегралов F^i может быть приписано: 1) оттягиванию электронов от Л к центральному иону, в результате чего его эффективный заряд уменьшается, или 2) образованию γ_3- и γ_5-электронами центрального иона МО с участием σ- и π-электронов Л, приводящему к частично ковалентному характеру связей. Автор показывает, что при переходе от свободного состояния к комплексам эффективные радиусы ионов-комплексообразователей увеличиваются. Это свидетельствует о том, что вторая из указанных причин больше соответствует действительности. Исследование спектров поглощения водн. р-ров $MnSO_4$(8 M), $MnCl_2$(3M, 1M + 6MHCl, 1M + 9MHCl, 1M + 1,5MKSCN), $Mnenta^{2-}$, $MnEn^{2+}$ и Mn^{2+} в присутствии тартратов и NH_3 показало, что, во всех случаях в разной степени, имеет место понижение энергии соответствующих переходов свободного иона, свидетельствующее о частично ковалентном характере связей в комплексном ионе. Автор полагает, что аквоион Mn^{2+} имеет октаэдрич. конфигурацию, а не тетраэдрич., как это предполагалось ранее (РЖХим, 1956, 6102), поскольку параметр кристаллич. поля Δ по величине близок к Δ для других октаэдрич. комплексов. Рассмотрен вопрос о влиянии изменения равновесной конфигурации иона при возбуждении на ширину полос поглощения. Широлосы наблюдаются при изменении r_{M-L} при возбуждении. Расчет кривых потенциальной энергии для разных электронных состояний Mn^{2+} показал, что изменение r_{M-L} мало при переходе на уровень 4 $\Gamma_4(G)$, который, по мнению автора, является верхним уровнем в спектрах флуоресценции комплексов Mn(2+).

IV. Исследованы спектры поглощения р-ров различных комплексов ванадила, Ti(3+), Mo(5+), W(5+) и Nb(4+). В спектрах большинства комплексов ванадила наблюдается две полосы поглощения. В некоторых случаях число наблюденных полос больше ($VO\ enta^{2+}$, $VO\ tart^{2-}$, VO tart H− и др.) и достигает теор. возможного числа (четыре полосы $VO\ tart^{2-}$), характерного для тетрагональной конфигурации. При этом установлено, что атом кислорода находится на оси, в направлении которой интенсивность поля Л наибольшая. Отклонения от октаэдрич. конфигурации комплексов Ti(3+) меньше, и тетрагональные компоненты полос появляются в виде перегибов на крыльях основных полос. В спектре р-ров Mo(5+) в конц. HCl наблюдаются две полосы, соответствующие аналогичным полосам комплексов VO^{2+} и приписываемые иону $MOCl_5^{2-}$. Наблюдается также третья полоса, которую автор предположительно относит к миграционному переходу. В спектрах р-ров W(5+) в очень конц. HCl найдена одна полоса в длинноволновой области, приписываемая иону $WOCl_5^{2-}$. Автор

указывает на два возможных направления отклонения куб. конфигурации в сторону тетрагональной. Первое из них приводит к линейной конфигурации (VO^{2+}), второе — к плоской конфигурации (комплексы Cu(2+)). Подчеркивается значительное проявление эффекта Яна — Теллера в сдвиге конфигурации комплексов Ti(3+), V(4+), Mo(5+) и Cu(2+) в сторону тетрагональной по сравнению со смешанными комплексами Cr(3+), Co(3+), Ni(2+), Rh(3+) и Ir(3+), где этот эффект трудно обнаруживается. Часть I см. РЖХим, 1957, 47042. В. Алексанян

35114. **О поглощении света координационно насыщенными хлорокомплексами. Предварительное сообщение. Часар, Балог, Лехотаи** (Über die Lichtabsorption von koordinativ gesättigten Chlorokomplexen. (Vorläufige Mitteilung). Császár J., Balog J., Lehotai L.), Acta phys. et chem., Szeged, 1956, 2, № 1—4, 56—61 (нем.)

Изучены кривые поглощения ионов $TiCl_6^{3-}$, $CrCl_6^{3-}$, $FeCl_6^{3-}$, $MnCl_6^{4-}$, $OsCl_6^{3-}$, $PtCl_6^{2-}$, $RhCl_6^{4-}$, $CoCl_6^{4-}$, $ReCl_6^{2-}$, $NiCl_6^{4-}$, $PdCl_6^{4-}$, $AuCl_4^{-}$, $CuCl_6^{4-}$ в 11,14 *M* HCl при 20°. Авторы полагают, что все комплексы являются чисто ионными и интерпретируют результаты с помощью модификации теории кристаллич. поля, развиваемой Кишшем (РЖХим, 1958, 10300, 35110). У хлорокомплексов Ti(3+) и Cu(2+) (конфигурация d^1 и d^9) найдено по 3 полосы типа *b*, что указывает на понижение симметрии от O_h (как в гидратированных ионах) до D_{4h} (2 иона Cl^- в *транс*-положении находятся на больших расстояниях, чем остальные). Полосы $CuCl_6^{4-}$ типа *d* (386 и 275 *мμ*) отнесены к миграционным. У комплексов Ni^{2+} и Pd^{2+} (d^8) найдено по 4 полосы типа *b* (симметрия D_{4h}), а у Au(3+) — 2 полосы, а также полосы типа *b*, обусловленные переносом заряда. У комплексов Cr(3+), Co(2+) и Re(4+) (d^3 и d^7) имеется по 2 полосы типа *b*, так что симметрия, как и в гидратированных ионах — O_h. Комплексы Pt(4+) и Rh(3+) (d^4 и d^6) имеют по 3 полосы типа *b*, что указывает на понижение симметрии до D_{4h}. У Mn(2+), Fe(3+) и Os(3+) (конфигурация d^5) расщепления не должно быть ни при какой симметрии поля. В соответствии с этим полосы типа *b* не обнаружены, а найдены полосы типа *d*, обусловленные переносом заряда. Предложен следующий механизм появления миграционных полос: $M^{n+}(Cl^-)_6 + h\nu \rightarrow M^{(n-1)+}Cl(Cl^-)_5$ и $Cl^- \cdot H_2O + h\nu \rightarrow Cl \cdot H_2O^-$. М. Дяткина

35115. **Спектры поглощения некоторых соединений четырехвалентного урана при температуре жидкого азота. Алексанян В. Т.**, Докл. АН СССР, 1957, 115, № 2, 333—335

Исследованы при т-ре жидкого азота спектры поглощения (СП) $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$, $K_2Sr[U(C_2O_4)_4] \cdot 8H_2O$, $Ca_2[U(C_2O_4)_4] \cdot 6H_2O$, $Ba_2[U(C_2O_4)_4] \cdot 8H_2O$ и $Na_4[U(P_2O_7)_2] \cdot 8H_2O$ в видимой области. В условиях эксперимента в СП наблюдаются четыре группы полос поглощения (ПП): в красной, желто-зеленой, зеленой и голубой областях положение которых согласуется с данными по широким ПП в СП р-ров. Каждая группа состоит из нескольких интенсивных и резких ПП, расположенных в центре (интерпретируются как чисто электронные переходы из основного состояния иона урана), большого числа слабых, но также преимущественно резких ПП в длинноволновой части (интерпретируются как переходы с возбужденных подуровней основного состояния иона урана) и сравнительно широких ПП в коротковолновой части. Последние, а также слабые ПП, наблюдаемые между основными группами ПП, интерпретируются как электронноколебательные переходы, что подтверждается согласием найденных значений ν(кол.) с литературными данными по частотам инфракрасных ПП $(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 6H_2O$. Результаты изучения тонкой структуры групп ПП противоречат имеющимся в литературе отнесениям полос U(4+) к конкретным переходам типа $5f - 5f$ (Gruen D. M., J. Chem. Phys., 1952, 20, 1818; РЖХим, 1957, 65490). В. Алексанян

35116. **Синглет-триплетное поглощение биацетила в растворах. Форстер** (Singlet-triplet absorption in biacetyl solutions. Forster Leslie S.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1761—1762 (англ.)

Исследовано влияние р-рителей на слабый переход $T \leftarrow S$ биацетила (I), расположенный в области 20 000 *см*$^{-1}$ на «хвосте» сильного перехода $S' \leftarrow S$. В спектрах р-ров I в гептане, бензоле, CCl_4, хлорбензоле и толуоле полоса перехода $T \leftarrow S$ хорошо разрешена и интенсивность и положение полосы (18 900 ± ± 100 *см*$^{-1}$) практически одинаковы. Р-рители, содержащие О или N (пиридин, ацетон, диоксан), ослабляют полосу перехода $T \leftarrow S$. В спектре р-ра I в C_2H_5J наблюдается заметное усиление полосы перехода. В спектрах р-ров дибром- и дихлорбиацетила нет поглощения, которое могло бы быть идентифицировано как переход $T \leftarrow S$. М. Шпак

35117. **Об ошибочной трактовке Сидманом электронных спектров хинонов. Сидман** (On the misassignment, by J. W. Sidman, of the electronic spectra of the quinones. Sidman Jerome W.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 820 (англ.)

Бранд и Гудвин (РЖХим, 1957, 56788) исследовали спектры поглощения монокристаллов *n*-бензохинона (I) и одновременно получили рентгенограммы качания и вращения этих же образцов. Их результаты показывают, что в более ранних кристаллооптич. определениях Сидмана (РЖХим, 1957, 50424) имеется неточность и принятые им оси в плоскости ($20\bar{1}$) кристалла следует поменять одну на другую. Отсюда следует, что более интенсивное поглощение при поляризации света вдоль оси *b* и переход $\pi \rightarrow \pi^*$ в молекуле I поляризован вдоль линии, соединяющей атомы кислорода. Так как и в других исследованиях хинонов (1,4-нафтахинон, 9,10-антрахинон) не было прямых рентгеновских измерений, интерпретация этих спектров может содержать неточности. В. Броуде

35118. **Миграционные спектры ферроцена. Бранд, Снедден** (Electron-transfer spectra of ferrocene. Brand J. C. D., Snedden W.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 7, 894—900 (англ.)

Исследованы электронные спектры ферроцена (I) в ряде р-рителей. В спектрах р-ров I в галогеноуглеводородах наблюдаются изменения по сравнению со спектрами р-ров в углеводородах. Изменение спектра может быть коррелировано с числом атомов галогена в молекуле р-рителя и величиной $E_{1/2}$ для р-рителя, являющейся мерой способности принимать электрон. В спектре I в CCl_4 появляется дополнительная полоса с максимумом при 307 *мμ*, маскирующая полосу при 325 *мμ*, наблюдаемую в циклогексане. Этот электронный переход отнесен авторами к переносу заряда при диссоциации I в р-рителях, имеющих низкую энергию диссоциации связи C—Hal. Найдено, что в р-рах, содержащих I и йод, эти в-ва находятся в равновесии с трийодидом феррициния. Приведены константы равновесия для р-ров в бензоле, хлороформе и 1,2-дихлорэтане. Перенос электрона от молекулы I к молекуле р-рителя-акцептора с образованием «контактного» комплекса донора с акцептором (РЖХим, 1957, 76378) рассматривается как первичный акт р-ции, приводящей в конечном счете к образованию фосгена и выпадению хлорида железа в р-рах I в CCl_4 и $BrCCl_3$ на

воздухе. Обсуждена возможность образования контактного комплекса. Б. Головнер

35119. Исследование растворителей для ультрафиолетовой спектрофотометрии. Шурц, Штюбхен (Untersuchungen an Lösungsmitteln für die UV-Absorptionsspektrophotometrie. Schurz J., Stübchen H.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 6, 754-763 (нем.)

Изучено собственное поглощение в УФ-области (и влияние на него разбавления водой и в отдельных случаях щелочью) ряда в-в для установления возможности их применения в качестве р-рителей при спектроскопич. исследованиях: ацетона (I), диметилформамида, бутиролактона (II), пирролидона, N-метилпирролидона (III), тетрагидрофурана, этиленхлоргидрина, морфолина, диоксана, хлороформа, этиленкарбоната, диметилсульфоксида и тетраметиленсульфона (IV). Найдено, что I непригоден вследствие слишком сильного собственного поглощения. Подчеркиваются меры предосторожности при использовании II и III в связи с их нестойкостью. Наилучшие результаты получены с IV (максим. прозрачность). Высказано предположение о пригодности окси- и хлорацетонитрила. Описаны способы очистки р-рителей. А. Сергеев

35120. Свойства однозарядных положительных ионов углеводородов. Хойтинк, Вейланд (Properties of hydrocarbon monopositive ions. Hoijtink G. J., Weijland W. P.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 9-10, 836—838 (англ.)

Измерен УФ- и видимый спектр поглощения (СП) р-ра перилена (I) в конц. H_2SO_4 (II). Найдено, что СП I и однозарядного отрицательного иона I в тетрагидрофуране очень похожи. Авторы полагают, что отрицательные и положительные однозарядные ионы углеводородов могут иметь подобные СП и магнитные свойства. Это, а также данные о проводимости, миграции и полярографии, дают основание предполагать образование в II положительных ионов I. И. Коровина

35121. Об ультрафиолетовых спектрах некоторых бензохинонов. Флайг, Плёц, Кюльмер (Über Ultraviolettspektren einiger Benzochinone. Flaig W., Ploetz Th., Küllmer A.), Naturforsch., 1955, 10b, № 12, 668—676 (нем.)

Исследованы УФ-спектры поглощения р-ров некоторых бензохинонов в CCl_4 и диоксане. Указывается на ряд закономерностей между положением и интенсивностью полос поглощения, с одной стороны, и расположением, числом и природой заместителей,— с другой. Из полученных данных следует, что между *о*-, и *п*-оксибензохинонами имеет место таутомерное равновесие. В. Алексанян

35122. Спектры парациклофанов. Инграм (Spectra of the paracyclophanes. Ingraham Lloyd L.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1228—1229 (англ.)

Краткое обсуждение причин, обусловливающих особенности электронных спектров молекул парациклофанов I и молекул типа II.

$n{=}C_6H_4\langle^{(CH_2)_n}_{(CH_2)_m}\rangle C_6H_4{=}n$ I; $n{=}C_6H_4\,(CH_2)_n$ II

35123. УФ-спектры поглощения некоторых конденсированных производных тиофена. Карратерс, Краудер (Ultraviolet absorption spectra of some condensed thiphen derivatives. Carruthers W., Crowder J. R.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1932—1933 (англ.)

Измерение УФ-спектров поглощения (СП) 4,5-бензотионафтена, 6,7-бензотионафтена, тиофантрена (5,6-бензотионафтена), тиофантрендиоксида, 2-метил-5,6-бензотиофантрена и 2-метил-7,8-бензотиофантрена подтверждает отмеченное ранее (РЖХим, 1957, 70892) сходство СП конденсированных гетероциклич. систем с СП соответствующих углеводородов. Все исследованные гетероциклы дают системы полос, сходные с системами полос соответствующих углеводородов, причем максимумы их гипсохромно смещены на 20—25 *mμ*. Н. Спасокукоцкий

35124. Синтезы производных фенилпиразолона. VIII. Исследования спектров поглощения производных фенилпиразолоназометина. IX. Обозначения производных фенилпиразолоназометина на цветовой диаграмме Международного колористического комитета. Итано (Itano Kohei), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 8, 895—902; 903—906 (японск.; рез. англ.)

VIII. Измерены спектры поглощения в видимой области для 39 видов производных фенилпиразолоназометина (I) в метаноле и обсуждено влияние структурных изменений молекулы такого типа на поглощение в видимой области. Рассмотрено влияние пространственной конфигурации (с учетом ван-дер-ваальсовых радиусов, валентных углов и длин связей) и заместителей.

IX. Приведены обозначения для производных I на вышеуказанной цветовой диаграмме. Часть VII см. РЖХим, 1958, 14503. Из резюме автора

35125. Физические свойства аминоазокрасителей. VII. Спектры поглощения производных 4-аминоазобензола в этаноле. VIII. Спектры поглощения в кислом растворе. Савицкий (Physical properties of the aminoazobenzene dyes. VII. Absorption spectra of 4-aminoazobenzene dyes in ethanol. VIII. Absorption spectra in acid solution. Sawicki Eugene), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 915—919; № 9, 1084—1088 (англ.)

VII. Исследованы видимые спектры поглощения 60 производных азобензола (I) в 95%-ном и частично в 50%-ном спирте. Приведены $\lambda_{макс}$ lg ε и некоторые кривые спектров. Установлены следующие закономерности: а) у 4-замещ. I (II) заместители вызывают возрастающее батохромное смещение (БС) наиболее длинноволновой полосы, связанной с биполярной резонансной структурой, в следующем порядке: $H < CH_3 < NHCOCH_3 < OH < SCH_3 < NH_2 < N(CH_2CH_2Cl)_2 < NHCH_3 < NHC_2H_5 < N(CH_3)_2 < N(C_2H_5)_2$; б) введение электроноакцепторных групп в положение 4′ II вызывает БС возрастающее в последовательности $H < C_6H_5 < SCN < CH = CH_2 < COCH_3 < N = NC_6H_5 < NO_2$; в) у 4-диалкиламинопроизводных I (III), имеющих $COCH_3$ или NO_2 на отрицательном конце молекулы, наблюдается возрастание БС при замещении в положениях $3' < 2' \ll 4'$; г) наличие на отрицательном конце молекулы групп: OCH_3, SCH_3 и NH_2, практически не влияет на $\lambda_{макс}$. Значительное БС, напр., у 4-фенилазонафтола-1 (IV) сравнительно с 4-оксиазобензолом (V) объяснено более низкой энергией возбужденного α-нафтохиноидного состояния IV по сравнению с *п*-бензохиноидным для V. Установлено, что ε двух соседних полос поглощения в Cl-, OCH_3-, SCH_3- и NH_2-производных III зависит от р-рителя, что объяснено образованием внутримолекулярных водородных связей. 4′-ацетиламино-2-метил-4-диметиламиноазобензол (VI) синтезирован сочетанием диазотированного *п*-$NH_2C_6H_4NHCOCH_3$ и *м*-$CH_3C_6H_4N(CH_3)_2$ (VII), т. пл. 189—190° (из бзл.). 4′-амино-2-метил-4-диметиламиноазобензол получен омылением VI 25%-ной H_2SO_4 в $CH_3OC_2H_4OH$ (VIII) (кипячение 0,5 час.), т. пл. 128—129° (из C_7H_{16}). 2,4′-диметиламинофенилазо-7-нитрофлуорен синтезирован аналогично VI из 2-амино-7-нитрофлуорена и $C_6H_5N(CH_3)_2$, т. пл. 270—271° (из нитробзл.). 2-метил-4-тиоцианазобензол

(IX) получен конденсацией 1,07 *г* C_6H_5NO в 2 *мл* CH_3COOH и 6 *мл* спирта с 1,64 *г* 2-метил-4-тиоциананилина в 2 *мл* CH_3COOH и 4 *мл* спирта (0—10°, 12 час.), выход 70—80%, т. пл. 88—89° (из C_6H_{14}). 2-метил-4-метилтиоазобензол синтезирован р-цией 0,25 *г* **IX** и 0,1 *г* CH_3J в присутствии 0,11 *г* KOH в 10 *мл* CH_3OH (~65°, 20 мин.), выход 80%, т. пл. 76—77° (из C_6H_{14}). 4′-метилтио-4-диметиламиноазобензол (**X**) получен аналогично из 2,82 *г* 4′-тиоциан-4-диметиламиноазобензола и 1,23 *г* KOH в 50 *мл* CH_3OH (~ 65°, 15 мин.), с последующим действием 0,8 *мл* CH_3J (0—10°, ~ 12 час.), выход 70%, т. пл. 177—178° (из C_6H_{14}). 4′-метилтио-2-метил-4-диметиламиноазобензол (**XI**) синтезирован следующим образом: сочетанием диазотированного *n*-$SCNC_6H_4NH_2$ (**XII**) и **VII** получен неочищ. 4′-тиоциан-2-метил-4-диметиламиноазобензол, который процедурой, аналогичной получению **X**, превращен в 4,4′-*бис*-(*n*-диметиламино-*o*-толилазо) дифенилдисульфид (**XIII**), т. пл. 200° (из **VIII**); р-цией **XIII** с CH_3J (0—10°, несколько часов) получен **XI**, т. пл. 120—122° (из C_7H_{16}). 4′-тиоциано-4-фениламиноазобензол синтезирован сочетанием диазотированного **XII** и $(C_6H_5)NH$, т. пл. 151—152° (из сп.).

VIII. Исследованы видимые спектры поглощения ~80 различных красителей — производных аминоазобензола в кислом р-ре; главное внимание уделено длинноволновой полосе поглощения солей. Приведены λ(макс.), ε(макс.) и некоторые кривые спектров. У 4-замещ. азобензолов полоса, обусловленная катионной резонансной структурой $C_6H_5N^+H\text{-}NC_6H_4X \leftrightarrow C_6H_5\text{-}NH-N=C_6H_4X^+$, претерпевает БС, возрастающее в зависимости от заместителя в порядке: $H < OH < NH_2 < NHCH_3 < NHC_2H_5 < N(CH_3)_2 < SCH_3 < NHC_6H_5$. У производных 4-диметиламиноазобензола введение электронодонорных групп в положение 4′ вызывает БС, возрастающее в порядке: $H < CH_3 < C_6H_5 = NHCOCH_3 = OCH_3 = N = NC_6H_5 < SCH_3 < NH_2 < N(CH_3)_2$, и обусловленное, по-видимому, значительным участием структур, допускающих осцилляцию электронов от одного конца молекулы к другому. Поскольку это БС наблюдается у 2′- и 4′-, но не у 3′-OCH_3-изомера, то оно, очевидно, связано с экстрасопряжением. Высказано предположение, что возрастание БС в ряду солей 4-оксиазобензола, 4-фенилазонафтола и 9-фенил-10-азоантранола обусловлено возрастанием стабильности *n*-хиноидной структуры возбужденного состояния (ВС) и соответственным снижением энергии перехода из основного состояния в ВС. Часть VI, РЖХим, 1958, 32316. А. Сергеев

35126. Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических соединений, адсорбированных на кремнекислоте. Робин, Трублад (The ultraviolet absorption spectra of aromatic compounds adsorbed on silicic acid. Robin Melvin, Trueblood Kenneth N.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5138—5142 (англ.)

Исследованы УФ-спектры адсорбированных на активной кремнекислоте бензола, C_6H_5Cl, C_6H_5F, C_6H_5OH, 2- и 4-$NO_2C_6H_4OH$, $C_6H_4OCH_3$, 4-$NO_2C_6H_4OCH_3$, C_6H_5SH, $C_6H_5CH_2OH$, $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5N(CH_3)_2$, $C_6H_5NHCH_3$, $C_6H_5NO_2$, 2- и 4-$NO_2C_6H_4NH_2$, 4-$NO_2C_6H_4NHC_2H_5$, 4-NO_2-$C_6H_4N(C_2H_5)_2$, ди- трифениламина, $C_6H_5SeSeC_6H_5$ и пиридина. Приведены λ(макс.) и отношения ε (р-рителя): ε (адсорбата) для соответствующих переходов. Полученные данные подробно обсуждаются с точки зрения влияния взаимодействия адсорбента и адсорбата на электронные уровни последнего. А. Сергеев

35127. Комплексы йода в инертных растворителях. VII. Термодинамические константы и спектроскопические данные для реакции $2J_2 \rightleftarrows J_4$ в четыреххлористом углероде. Мейн (Iodine complexes in inert solvents. VII. Thermodynamic constants and spectroscopic data for the reaction $2J_2 \rightleftarrows J_4$ in carbon tetrachloride. Maine P. A. D. de), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 6, 573—576 (англ.)

На основании измеренных кривых поглощения р-ров йода в CCl_4 методом, разработанным автором ранее для р-ции $2CH_3NO_2 \rightleftarrows (CH_3NO_2)$ (РЖХим, 1957, 60211), получено значение константы равновесия для р-ции $2J_2 \rightleftarrows J_4$, равное 2,28 *л/моль* при 17°. Определены также значения ΔF, ΔS и ΔH для 25°. Показано, что эксперим. значения ΔH, констант равновесия и мол. коэффициентов погашения в максимумах для рассмотренного и некоторых других комплексов йода не подчиняются соотношениям, даваемым теорией Малликена (РЖХим, 1955, 9056; 1957, 76378, 1958, 7286). Часть VI см. РЖХим, 1958, 28035. О. Пахомова

35128. Термохромия, пьезохромия, фотохромия и фотомагнетизм. Кортюм (Thermochromie, Piezochromie, Photochromie und Photomagnetismus. Kortüm G.), Angew. Chem., 1958, 70, № 1, 14—20 (нем.; рез. англ., франц.)

Доклад с изложением взглядов в ранее опубликованных работах (РЖХим, 1958, 27658).

35129. Соотношения между основностью и спектрами поглощения. Спектры поглощения пара-замещенных производных анилина в ближней ультрафиолетовой области. Миясака (Miyasaka Reikiti), Кобаясиригаку кэнкюсё хококу, Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res., 1956, 6, № 4, 199—208 (японск.; рез. англ.)

Исследованы спектры поглощения соединений типа *n*-$B \cdot C_6H_6 \cdot A$, где B — электронофильная группа ($COOH$, $COCH_3$, CHO, NO_2 и т. п.), и A_i — электронодонорная группа (NH_2, $NHCH_3$, NHC_2H_5, $N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$ и т. п.). Первые главные полосы (в области 2800—4000 A) спектров этих молекул объясняются действием группы A_i на вторичные полосы незамещ. молекул (в области 2600—2900 A). Интерпретация проводилась с использованием метода МО и учетом возмущений. Эффект групп B определяется локализацией бензольных орбит Ψ_1 и Ψ_2, тогда как эффект A рассматривается как эффект миграции свободных электронов атома N. Индукционный эффект углеводородных радикалов в аминогруппе оценивается по относительной основности аминов NHR_2. Рассчитанные значения энергии поглощения хорошо согласуются с найденными данными. Из резюме автора

35130. О количественном учете влияния заместителей на спектры поглощения плоских молекул. Применение к антрахинону. Лабхарт (Zur quantitativ n Beschreibung des Einflusses von Substituenten auf das Absorptionsspektrum ebener Molekeln. Anwendung auf Anthrachinon. Labhart H.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1410—1420 (нем.)

Предложен метод колич. учета влияния заместителей (З) на спектры поглощения плоских молекул (М). Общий эффект при замещении М в определенном положении рассматривается как сумма эффекта, зависящего только от свойств З (способности воздействовать на М) и эффекта, определяемого способностью М подвергаться влиянию различных З. Для определения положения и интенсивности полосы поглощения проводится учет тех и других факторов. Метод автора не требует предварительного знания поляризации перехода, соответствующей рассматриваемой полосе поглощения. Разработанный метод применен для анализа полученных автором данных по УФ-спектрам поглощения ряда моно-, ди-, три- и тетразамещенных антрахинона (I). Вычисленные значения параметров позволяют предсказать положение полос поглощения в спектрах производных I с точностью ± 8 *мμ*. Анализ полученных автором данных показывает, что переход

соответствующий длинноволновой полосе поглощения производных I, поляризован в плоскости кольца в направлении, перпендикулярном оси кетогруппы.

В. Алексанян

35131. Высшие порядки колебательно-вращательной энергии в многоатомных молекулах. II. Ама, Голдсмит, Нилсен. III. Ама, Нилсен (Higher order rotation-vibration energies of polyatomic molecules. II. Amat Gilbert, Goldsmith Mark, Nielsen Harald H. III. Amat Gilbert, Nielsen Harald H.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 4, 838—844; 845—850 (англ.)

II. Ранее (РЖХим, 1957, 56814) были определены операторы H_0, H_1, H_2, H_3, H_4, входящие в разложение $H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \ldots$ вращательно-колебательного гамильтониана H многоатомной молекулы. H_0 имеет вид линейной комбинации квадратов вращательного и колебательного операторов. К оператору H применяется касательное преобразование $\exp(i\lambda S)H \cdot \exp(-i\lambda S) = H^1 = H_0 + \lambda H_2^1 + \lambda^2 H_2^1 + \ldots$ Для вычисления H_1^1, H_2^1... приводятся рекуррентные ф-лы, содержащие скобки Пуассона из iS и величин H_1, H_2... Вычисление по этим ф-лам позволяет представить поправки первого, второго и третьего порядков к гамильтониану в виде линейных комбинаций произведений вращательных и колебательных операторов. Функция S также имеет вид такой линейной комбинации. Коэф. во всех линейных комбинациях выражаются через компоненты тензора моментов инерции, постоянные кориолисова взаимодействия и другие мол. постоянные.

III. После повторного касательного преобразования $\exp(i\lambda^2 S)H^1\exp(-i\lambda^2 S) = H^+ = (H_0^+ + \lambda H_1^+ + \lambda^2 H_2^+) + \lambda^3 H_3^+ + \ldots$ оператор в скобках диагонален по квантовым числам v^s, но недиагонален по квантовым числам l_s m_s колебательного момента кол-ва движения 2-мерного и 3-мерного изотропных осцилляторов. Трансформационная функция S имеет вид линейной комбинации произведений колебательных и вращательных операторов, коэф. которой табулированы. Выведены ф-лы, связывающие операторы H^1 с операторами H^+, и составлены таблицы входящих в эти ф-лы коэф., использование которых позволяет найти дважды преобразованные гамильтонианы второго и третьего порядков.

М. Ковнер

35132. Колебательный спектр и структура иона тропилия. Фейтли, Корнатт, Липпинкотт (Vibrational spectrum and structure of the tropylium ion. Fateley William G., Curnutte Basil, Lippincott Ellis R.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1471—1481 (англ.)

Более подробное изложение ранее опубликованной работы (РЖХим, 1955, 48278).

М. Ковнер

35133. Колебательные спектры и силовые постоянные триметиламинобората и триметиламиноборана-d_3. Райс, Галиано, Леман (Vibrational spectra and force constants of trimethylamine-borane and trimethylamine-borane-d_3. Rice Bernard, Galiano Robert J., Lehmann Walter J.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1222—1226 (англ.)

Получены спектры комб. расс. и ИК-спектры р-ров $(CH_3)_3NBH_3$ (I) и $(CH_3)_3NBD_3$ (II). Вычисленные частоты хорошо совпадают с наблюденными. Отнесение последних к представлениям группы C_{3v} следующее (в $см^{-1}$): I A_1 2270, 1255, 1115, 667, 343; E 2372, 1169, 913, 1005, 440; 226 (вычисленная частота); II A_1 1656, 1248, 850, 651, 330; E 1780, 860, 720, 995, 428, 226 (вычисленная частота). Частоты симметричных и асимметричных вал. кол. ВН сравниваются с соответствующими частотами различных эфиро- и аминоборанов.

М. Ковнер

35134. Колебательные спектры фторированных ароматических соединений. XIII. Бензтрифторид. Нарасимхам, Нилсен, Теймер (Vibrational spectra of fluorinated aromatics. XIII. Benzotrifluoride. Narasimham N. A., Nielsen J. Rud, Theimer Rose), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 3, 740—745 (англ.)

Получены ИК-спектр газообразного бензтрифторида (I) в области 300—3200 $см^{-1}$ и спектр комб. расс. жидкого I. Измерена степень деполяризации линий в спектре комб. расс. Наблюденные частоты отнесены к представлениям a_1, a_2, b_1 и b_2 группы C_{2v} и к трем основным колебаниям углов и связей C_6H_5X, а также к составным колебаниям и обертонам. Часть XII см. РЖХим, 1958, 6949.

Б. Головнер

35135. Применение и результаты фотоэлектрической регистрации спектров комбинационного рассеяния. Брандмюллер, Мозер (Anwendungen und Ergebnisse der photoelektrischen Registrierung von Raman-Spektren. Brandmüller Josef, Moser Heribert), Z. angew. Phys., 1957, **9**, № 11, 567—594 (нем.)

Обзор. Библ. 123 назв.

А. М.

35136. Спектр комбинационного рассеяния и инфракрасный спектр CCl_3CN. Эджелл, Алти (Raman and infrared spectra of CCl_3CN. Edgell Walter F., Ultee Casper J.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 543—545 (англ.)

Получен ИК-спектр в области 2—21 μ и спектр комб. расс. CCl_3CN. Наблюдаемые частоты отнесены к представлениям группы C_{3v} и колебаниям связей и углов ($см^{-1}$): A_1 2250, вал. кол. C≡N, 1031 вал. кол. C—C, 487 вал. кол. C—Cl, 318 деф. кол. CCl_3; F 790 вал. кол. C—Cl, 388 деф. кол. CCl_3, 264 деф. кол. CCl_3, 163 деф. кол. C—CN (данные частоты взяты из спектра комб. расс.). С целью проверки отнесения частот и оценки силовых постоянных произведен расчет колебаний в нормальных координатах, используя простое валентное силовое поле с учетом взаимодействия между несвязанными атомами в молекуле.

Б. Головнер

35137. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния толуола, толуола-α-d_3, м-ксилола и м-ксилола-α,α′-d_6. Уилмсхерст, Бернстейн (The infrared and raman spectra of toluene, toluene-α-d_3, m-xylene, and m-xylene-αα′-d_6. Wilmshurst J. K., Bernstein H. J.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 8, 911—925 (англ.)

В области 300—3300 $см^{-1}$ сняты ИК-спектры жидких и газообразных толуола (I), толуола-α-d_3 (II) и жидких м-ксилола (III) и м-ксилола-αα′-d_6 (IV) и спектры комб. расс. жидких **I**—**IV**. На основании сопоставления спектров обоих типов, интенсивностей, деполяризаций, контуров полос и правил произведений, в которых метильные группы заменены материальными точками с массой 15, дана полная интерпретация составных частот и обертонов и предложено отнесение основных частот к представлениям группы C_{2v}.

М. Ковнер

35138. Применение инфракрасной спектроскопии в химии. Камада, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 4, 38—42 (японск.)

Элементарное изложение.

35139. Интенсивность и ширина линии полосы CO_2 при 15 μ, определенные методом кривых роста. Каплан, Эггерс (Intensity and line-width of the 15-micron CO_2 band, determined by a curve-of-growth method. Kaplan Lewis D., Eggers David F., Jr), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 5, 876—883 (англ.)

Исследована интенсивность полосы CO_2 при 15 μ. Использован метод кривых роста, состоящий в теоретич. расчете поглощения как функции длины пути,

давления, а также неизвестных параметров (интенсивности полосы и ширины линии в нормальных условиях), при этом параметры подбирались так, чтобы наилучшим образом описать наблюдаемую зависимость поглощения от длины пути. Произведен расчет коэф. поглощения *Q*-ветви. Измерялось поглощение CO_2 в смеси с N_2 в области 14—16 μ при постоянном полном давлении (~1,25 *атм*) и различных парц. давлениях CO_2 (от 17,3 до 67,3 *мм* рт. ст.) и подбирались такие значения интенсивности полосы, чтобы опытные данные описывались кривой, отвечающей постоянной полуширине. Найдена полная интенсивность полосы: 240 $см^{-2}$ при нормальных условиях; точность 2—3%. Полученное значение интенсивности на 25—30% выше определенного ранее по методу Вильсона — Уэллса (Wilson E. B., Jr, Wells A. J., J. Chem. Phys., 1946, 14, 578), что указывает на значительную погрешность этого метода, заключающегося в экстраполировании интегрального коэф. поглощения, особенно в случае полос с узкими *Q*-ветвями. Полуширина линии при нормальных условиях (298° K) 0,064 $см^{-1}$, что почти вдвое меньше определенной методом экстраполирования. Т. Бирштейн

35140. **Анализ ИК-спектров в органической химии. I. Эффект сопряжения. Часть I. Ямагути** (Yamaguchi Masao), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1236—1240 (японск.)

35141. **Инфракрасный спектр, строение и нормальные колебания иона гуанидина. Анджелл, Шеппард, Ямагути, Симаноути, Миядзава, Мидзусима** (The infra-red spectrum, structure, and normal vibrations of the guanidinium ion. Angell C. L., Sheppard N., Yamaguchi A., Shimanouchi T., Miyazawa T., Mizushima S.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 5, 589—600 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения кристаллов $[C(NH_2)_3]^+J^-$, $[C(NH_2)_3]^+Cl^-$, $[C(ND_2)_3]^+J^-$, $[C(ND_2)_3]^+Cl^-$ в области 400—3600 $см^{-1}$. На основании полученных данных по интенсивностям и поляризационным измерениям и спектрам комб. расс. (Otvos, Edsall, J. Chem. Phys., 1939, 7, 632) сделано предварительное отнесение частот к представлениям группы D_{3h}, которое проверено с помощью правила произведений для частот изотопич. ионов $[C(NH_2)_3]^+$ (I) и $[C(ND_2)_3]^+$ (II). С потенциальной функцией типа Юри — Брэдли выполнен расчет основных частот. Приведена таблица координат симметрии. Вычислены с помощью метода наименьших квадратов силовые постоянные (10^5 *дн/см*): C—N 5,296, N—C—N 0,461, C—N—H 0,354, H—N—H 0,356, N...N 1,404, C...H 0,473. Приведена таблица основных частот, отнесенных к представлениям A_1', A_2'', E', E'' и к вал. и деф. кол. ионов I и II. Вычислено процентное распределение потенциальной энергии по координатам симметрии. Отмечается сходство в спектрах I и родственных изоэлектронных молекул, также имеющих плоское строение и симметрию D_{3h}. М. Ковнер

35142. **Инфракрасные спектры поглощения циклических комплексных соединений 1,3-дикетонов с металлами. Холцкло, Колман** (Infrared absorption of metal chelate compounds of 1,3-diketones. Holtzclaw Henry F., Jr, Collman James P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3318—3322 (англ.)

Исследованы ИК-спектры 13 1,3-дикетонов (ДК), медных циклич. комплексов 17 ДК и комплексов Pd, Mn, Cd и Na с ацетилацетоном (I). Найдено, что частота вал. кол. CO зависит главным образом от: 1) массы заместителей на концах ДК, 2) взаимодействия группы CO с соседними π- или *d*-орбитами, 3) относительной электронной плотности σ-связей. Частоты вал. кол. группы CO ацетилацетонатов различных металлов находятся в области 1630—1577 $см^{-1}$, уменьшаясь при следующей последовательности: $Na^{(1+)}$, $Ni^{(2+)}$, $Mg^{(2+)}$, $Cd^{(2+)}$, $Mn^{(2+)}$, $Co^{(2+)}$, $Cu^{(2+)}$, $Pd^{(2+)}$. Na-ацетилацетонат (II) получен по способу Моргана и Раусона (Morgan G. T., Rawson A. E., J. Soc. Chem. Ind., 1925, 44, 462) и очищен промыванием абс. спиртом и абс. эфиром, выход 78%. *Бис*-(изовалерилацетоно)-медь синтезирована р-цией р-ра ДК в диоксане с водно-аммиачным р-ром $Cu(NO_3)_2$ и перекристаллизована из $CHCl_3$. *Бис*-(2-теноилтрифторацетоно)-медь (III) получена р-цией 11,1 *г* теноилтрифторацетона и 5 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ в 100 *мл* 80%-ного ацетона (перемешивание 24 часа) с последующей отгонкой ацетона и экстракцией остатка 150 *мл* $CHCl_3$, выход 88,7%, темно-зеленые кристаллы. Аналогично III получены: *бис*-2-фуроилтрифторацетоно)-, *бис*-2-(теноилперфторбутирилметано)-, *бис*-2-(фуроилперфторбутирилметано)- и *бис*-(3-хлор-2,4-пентандионо)-медь с выходами соответственно 99, 99, 98 и 80%. *Бис*-(3-бром-2,4-пентандионо)-медь (IV) синтезирована р-цией 44 *г* Br_2 в 115 *мл* хлорформа с р-ром 25 *мл* I в 25 *мл* $CHCl_3$ (0°, 1 час), с последующей отгонкой хлороформа в вакууме при ~ 20°, получен 3-бромацетилацетон, который р-цией 25 *г* $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (V) в 200 *мл* 90%-ного водн. ацетона (~20°, 24 часа) превращен в IV, выход 75%. *Бис*-(3-йод-2,4-пентандионо)-медь, полученная из 3-йодацетилацетона аналогично IV, не могла быть очищена из-за нестойкости. *Бис*-(3-бензил-2,4-пентандионо)-медь (VI) синтезирована р-цией 10 *г* II и 14 *г* $C_6H_5CH_2Br$ в 150 *мл* $C_6H_5NO_2$ (~210°, 8 час.), с последующим фильтрованием от NaBr и неизмененного II и отгонкой р-рителя (90°/10 *мм*) получен 3-бензилацетилацетон, р-цией которого с 10 *г* V в 100 *мл* 80%-ного ацетона (~20°, 224 часа) получена VI, выход 25%. Образцы чистых ДК для спектроскопич. исследования получены разложением соответствующих Cu-комплексов (1,5 *г*) 20%-ной H_2SO_4 (100 *мл*) (перемешивание 2 часа) и очищены перегонкой в вакууме. А. Сергеев

35143. **Спектральные исследования в инфракрасной области ароматических гидроксильных и дейтерогидроксильных соединений. Сообщение I. Отнесение плоского деформационного OH-колебания. Мекке, Росми** (Infrarotspektroskopische Untersuchungen an aromatischen Hydroxyl- und Deuteroxylverbindungen. I. Mitteilung: Zuordnung der ebenen OH-Deformationsschwingung. Mecke R., Rossmy G.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 9, 866—872 (нем.)

Для идентификации плоских деф. кол. OH-группы в фенолах получены ИК-спектры в области 700—5000 $см^{-1}$ ряда производных фенола (I) в р-рах в CS_2, CCl_4 или $CHCl_3$. Исследуемое колебание взаимодействует с другими колебаниями (в основном, по-видимому, с колебанием симметрии B_1 бензольного кольца). Поэтому однозначное отнесение ИК-полос не является возможным. Энергия, необходимая для деформации угла COH, распределяется в основном на 2 колебания (полосы при 1180 и 1330 $см^{-1}$). По влиянию ассоциации и дейтерирования на спектр установлено, что полоса при 1180 $см^{-1}$ носит наиболее «гидроксильный характер» и поэтому обозначена δ_{OH}. Приведены кривые поглощения для I, *o*- и *n*-йод-I, *o*- и *n*-нитро-I и их монодейтеропроизводных, а также для дихлоралюминий — фенолята. Для *o*-оксидифенила и -D_1 указаны положения максимумов поглощения. Описано получение D-производных I. В. Коряжкин

35144. **ИК-спектры некоторых алифатических соединений с длинной цепочкой. II. Бромиды, спирты, ке-**



тоны. **Брини-Фриц** (Spectres IR de quelques composés aliphatiques à longue chaîne: II. Bromures, alcools, cétones. Brini-Fritz M.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 516—520 (франц.)

Получены ИК-спектры поглощения углеводородов C_{23}, C_{24}, C_{29}, C_{33} и их бромпроизводных, а также бромоктадекана; первичных спиртов C_{18} и C_{23}; вторичных спиртов C_{24} и C_{33}; третичных спиртов $C_{24}+C_5$, $C_{33}+CH_3$, $C_{35}+C_7$, $C_{33}+C_{16}$, $C_{33}+C_6H_5$; кетонов C_{24} и C_{33}. Дано подробное отнесение частот в области 680—1705 *см*$^{-1}$. Часть I см. РЖХим, 1955, 54420.

Е. Покровский

35145. Инфракрасные спектры поглощения *о*- и *п*-алкилфенолов. Танака (Tanaka Shigeyuki), Бунсэки катаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 3, 168—171 (японск.; рез. англ.)

Получены ИК-спектры поглощения 18 *о*- (I) и *п*-алкилфенолов (II). Исследованы частоты и интенсивности характеристич. поглощения, связанного с неплоским колебанием С—Н, и найдены следующие закономерности. а) Все I имеют интенсивное поглощение при $13{,}37 \pm 0{,}01$ μ. Кажущиеся мол. коэф. поглощения (КМКП) I, полученные как измерением интенсивности в максимуме полосы, так и измерением интенсивности (ИИ), близки между собой. Наблюдаемое отклонение составляет ~4%. б) *п*-Алкилфенолы показывают интенсивное характеристич. поглощение в области 12,0—12,4 μ, имеющее дублетный характер с максимумами при $12{,}12 \pm 0{,}05$ и $12{,}39 \pm \pm 0{,}04$ μ. КМКП, полученные измерением интенсивности в максимуме полосы, весьма различны, а коэф., полученные измерением ИИ, хорошо совпадают между собой; отклонения составляют 6%. Эти результаты показывают, что определение I и II может быть сделано с большой точностью путем использования их гомологов, даже при отсутствии стандартных в-в. В качестве примера приведено определение смеси нонилфенолов.

Резюме автора

35146. Изучение аминокислот с помощью инфракрасной спектрографии на капле водного раствора. Дюваль (Etude des acides aminés sur une goutte de solution aqueuse par spectrographie infrarouge. Duval Clément), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 326—333 (франц.; рез. англ., нем.)

По методу автора (РЖХим, 1958, 24703), позволяющему получать ИК-спектры капли водн. р-ра, содержащего несколько μг исследуемого в-ва, получены спектры гликоколя, аланина, глутаминовой к-ты, глутамина, аспарагиновой к-ты, *l*-аспарагина, *d*-аргинина, *d*-лизина, серина, орнитина, *l*-цистина, *dl*-фенилаланина, саркозина, пролина, гистидина, тирозина, триптофана. Составлены таблицы частот, наблюденных в спектрах всех указанных в-в в сухом состоянии и в водн., кислотном и щел. р-рах. Выделены частоты, рекомендуемые для аналитич. целей. Изучено изменение спектров при образовании смесей гликоколя с аланином и гликоколя с глутаминовой к-той при различных pH.

М. Ковнер

35147. Инфракрасные спектры циклопентаметилендиалкилсиланов в области 2—35 μ. Ошеский, Бентли (Infrared spectra of cyclopentamenthylenedialkylilanes in the 2—35-region. Oshesky Gordon D., Bentley Freeman F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2057—2062 (англ.)

Получены ИК-спектры 21 циклопентаметилендиалкилсилана (от циклопентаметиленсилана (I) до циклопентаметилендиоктадецилсилана) и сделано эмпирич. отнесение частот. Полосы поглощения в областях 10,93—11,0 μ и 20,20—20,85 μ отнесены к колебаниям гетероциклич. кольца; характерными для этого цикла являются также частоты 3,70—3,75 μ (колебания С—Н гетероциклич. кольца), 7,83—7,90 и ~10 μ (колебания метиленовой связи в гетероцикл. кольце). К колебаниям алкильных групп, связанных с атомом Si, отнесены полосы поглощения при 8,42 и ~12—13 μ. На основании литературных данных полоса 10,58 μ в I отнесена к деф. кол. группы SiH_2 дизамещ. силанов.

Б. Головачев

35148. «Димер» дифенилкетена, имеющий окраску перманганата. Армстронг, Ле-Февр (The permanganate-coloured «Dimer» of diphenylketen. Armstrong R. S., Le Fèvre R. J. W.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 1, 34—39 (англ.)

С целью установления структуры соединения $C_{22}H_{20}O_2$ (I), принимаемого за димер дифенилкетена, определен его дипольный момент в бензоле μ = 6,0 и сняты ИК- и УФ-спектры в циклогексане и диоксане. На основании сопоставления опытных данных с возможными резонансными структурами, предложенными для I различными авторами, делается заключение, что, по-видимому, I является резонансным гибридом структур $(C_6H_5)_2C{=}C{-}C(O){-}C(C_6H_5)_2$ и $(C_6H_5)_2\bar{C}{=}C(\bar{O}){-}C(O){-}\overset{+}{C}(C_6H_5)_2$, предложенных ранее (Schönberg A., Sina A., J. Chem. Soc., 1947, 175).

Г. Карцев

35149. Исправление к статье: Кайвелсон «Теория взаимодействия внутреннего вращения с вращением всей молекулы. III. Нежесткие асимметричные волчки». (Addendum. Kivelson Daniel), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 980 (англ.)

Исправление ошибок, допущенных при вычислении матричных элементов P_z и P_z^3, в приложении III работы автора (к РЖХим, 1957, 144).

Т. Бирштейн

35150. Линия *J* = 3, *K* = 2 инверсионного спектра $N^{14}H_3$. Хадли ($J=3$, $K=2$ line in the inversion spectrum of $N^{14}H_3$. Hadley G. F.), Phys. Rev., 1957, 108, № 2, 291—293 (англ.)

Теоретически рассчитана сверхтонкая структура линии $J=3$, $K=2$ инверсионного спектра аммиака. Приведены рассчитанные отклонения частот 8 побочных линий от основной и их интенсивности.

П. Померанцев

35151. Спектроскопические факторы расщепления в ароматических радикалах. Мак-Коннелл, Робертсон (Spectroscopic splitting factors in aromatic radicals. McConnell H. M., Robertson R. E.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 1018 (англ.)

Наблюдаемые в жидких р-рах ароматич. радикалов значения *g*-фактора представляют собой среднее от диагональных элементов тензора $g(m)$ для отдельной молекулы. Эти значения $\langle g \rangle$ больше *g*-фактора g_f для свободного электрона на 0,0002—0,004. Естественно ожидать, что *g*-фактор в монокристаллах ароматич. радикалов будет анизотропным, что и наблюдается на опыте, а значения $g_{\parallel} - g_{\perp}$ будут давать правильный порядок величины анизотропии, хотя как $g_{\parallel}$, так и $g_{\perp}$ усреднены за счет обменных взаимодействий. Наблюдаемые значения $\langle g \rangle$, а также анизотропию g в монокристаллах, авторы объясняют с учетом примешивания через спин-орбитальное взаимодействие, конфигурационно возбужденных π- и σ-состояний к основному. При этом возбуждение $\pi \to \sigma^*$ уменьшает $g_{\perp}$ на $2\lambda/\Delta E_1$, где λ — константа спин-орбитальной связи, ΔE_1 — средняя энергия возбуждения, а возбуждение $\pi \to \sigma$ увеличивает $g_{\perp}$ на $2\lambda/\Delta E_2$, причем, очевидно, $\Delta E_1 > \Delta E_2$; $g_{\parallel}$ остается близким к g_f. В результате $\langle g \rangle \gg g_f$. При введении в ароматич. радикал атомов O, F, Cl, Br, $\langle g \rangle$ и $g_{\perp}$ должны возрасти как за счет увеличения λ (для указанных атомов λ 152, 272, 587, 2460, 5060 *см*$^{-1}$ соответственно), так и за счет уменьшения ΔE_2. Ав

логично объясняется наблюдавшееся в ряде случаев уширение линии электронного резонанса при введении в радикал заместителей галогенов. К. Валиев

35152. **Спектры парамагнитного резонанса и оптического поглощения Cr^{3+} в MgO. Лоу** (Paramagnetic resonance and optical absorption spectra of Cr^{3+} in MgO. Low W.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 3, 801—805 (англ.)

Спектр парамагнитного резонанса иона Cr^{3+}, находящегося в виде примеси в MgO, был наблюден при $\lambda = 1{,}2$ *см*. Спектр состоит из одной изотропной линии с $g = 1{,}9800 \pm 0{,}0006$. Узость этой линии ($\sim 1{,}5$ *гс*) и тот факт, что не наблюдается расщепления основного состояния, указывают, что ион Cr^{3+} находится в кристалле MgO в кристаллич. поле чисто куб. симметрии. Сверхтонкая структура (СТС) изотопа Cr^{53} была наблюдена при естественном содержании его в образце. Константа СТС $A = (1{,}60 \pm 0{,}03) \cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$; путем сравнения величины этой константы с константой СТС для изоэлектронного Cr^{3+} иона V^{2+} найдено μ (Cr^{53}) 0,475 ядерного магнетона. Линии оптич. поглощения найдены при 16 000, 22 700 и 29 700 *см*$^{-1}$, начало линии поглощения — при 46 000 *см*$^{-1}$. Линии 22 700 и 29 700 *см*$^{-1}$ приписываются переходам между нижним синглетным и двумя верхними триплетными уровнями основного ^4F-состояния иона Cr^{3+} в кристаллич. поле куб. симметрии. Линия, начинающаяся при 46 000 *см*$^{-1}$, вероятно, принадлежит переходу между нижним синглетным уровнем ^4F-состояния и вышележащим уровнем ^4P-состояния. Линии 22 700 и 29 700 *см*$^{-1}$ приписываются переходам между нижним синглетным и двумя верхними триплетными уровнями основного ^4F-состояния иона Cr^{3+} в электрич. кристаллич. поле куб. симметрии. Линия, начинающаяся при 46 000 *см*$^{-1}$, вероятно, принадлежит переходу между нижним синглетным уровнем ^4F-состояния и вышележащим уровнем ^4P-состояния. Линия 16 200 *см*$^{-1}$ окончательно не идентифицирована. Она может принадлежать переходу между уровнями $^4F(\Gamma_2)$ и $^2G(^2\Gamma_3)$ иона Cr^{3+} или переходу между уровнями иона Cr^{2+}. Анализ парамагнитного и оптич. спектров указывает на весьма сильное кристаллич. поле и на наличие ковалентной связи иона Cr^{3+} с окружающими его атомами кислорода. В. Аввакумов

35153. **Спектр парамагнитного резонанса марганца в кубических MgO и CaF_2. Лоу** (Paramagnetic resonance spectrum of manganese in cubic MgO and CaF_2. Low W.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 3, 793—800 (англ.)

При λ 1,2 и 3,3 *см* изучен спектр парамагнитного резонаса ионов Mn^{2+} ($^6S_{5/2}$), находящихся в электрич. поле куб. симметрии кристаллов MgO и CaF_2. Поле куб. симметрии расщепляет 6-кратно вырожденный уровень на дублет и квартет; найдено, что нижним состоянием является дублет. В MgO причина расщепления куб. полем равна $3a = (+55{,}9 \pm 0{,}9) \cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$. Константа с. т. с. $A = (-81{,}0 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$; $g = 2{,}0014 \pm 0{,}0005$. Значительное куб. расщепление и уменьшенное значение константы A по сравнению с A в ионных кристаллах (напр. в CaF_2) указывает на значительную долю ковалентного состояния в связи ($\sim 20\%$). Отмечено аномальное отношение интенсивностей линий тонкой структуры. В CaF_2 $A = (95 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ *см*$^{-1}$. Значительная ширина линии (40 *гс*) не дает разрешения тонкой структуры даже при весьма низкой конц-ии Mn. Ширина линии приписывается взаимодействию магнитных электронов с ядрами F. В. Аввакумов

35154. **Связь в гемоглобин-азиде по данным электронного резонанса. Изучение методом электронного резонанса азидных и гидроксидных производных гемоглобина. Гибсон, Инграм** (Binding in haemoglobin azide as determined bay electron resonance. Electron resonance studies of haemoglobin azide and hydroxide derivatives. Gibson J. F., Ingram D. J. E.), Nature, 1957, **180**, № 4575, 29—30 (англ.)

На частотах 25 000 и 36 000 *Мгц*, при т-ре жидкого водорода, определено положение резонансной линии от иона Fe^{3+} в азидных и гидроксидных производных гемоглобина, в которых ион Fe^{3+} образует с окружением ковалентную связь. При измерениях на производных гемоглобина с ионной связью удается точно определить положение плоскости гема, но детали строения молекулы в самой плоскости гема не проявляются, так как g-фактор для всех направлений в этой плоскости имеет одно и то же значение. В азиде миоглобина и гемоглобина авторы определили следующие значения g-фактора: $g_z = 2{,}80$, $g_x = 1{,}72$, $g_y = 2{,}22$; здесь ось z перпендикулярна к плоскости гема, а оси x и y лежат в этой плоскости. Считается, что симметрия g-фактора в плоскости гема нарушена под влиянием гистидиновой группы глобина. В гидроксидах миоглобина и гемоглобина спектр идентичен со спектром на азидах; однако при увеличении pH возникает новая линия, обязанная, очевидно, возникновению нового типа хим. связи. К. Валиев

35155. **Применение теории ядерного магнитного резонанса в науке. Фудзихара,** (Кобунси, 1957, 6, № 63, 302—306 (японск.)

35156. **Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Его применение в органической химии. Кастельс** (Espectroscopia de resonancia nuclear magnética: especial referencia a su utilización en química orgánica. Castells José), Rev. cienc. apl., 1957, **11**, № 6, 499—513 (исп.)

Обзор. Библ. 54 назв. А. М.

35157. **Ядерный магнитный резонанс во фторидах парамагнитных ионов группы железа. Джаккарино, Шулман, Стаут** (Nuclear magnetic resonance in paramagnetic iron group fluorides. Jaccarino V., Shulman R. G., Stout J. W.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 3, 602—603 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1957, 33780) авторы наблюдали очень большое (8%) смещение ΔH резонансного поля для ядер F^{19} в MnF_2, вызванное переходом неспаренного электрона от F^- к Mn^{2+}, в результате чего на внешнее поле накладывается сильное поле собственного неспаренного электрона. Изучена температурная зависимость этого эффекта в CoF_2, FeF_2, NiF_2, CrF_3, FeF_3, CuF_2. Во всех случаях, кроме CrF_3, обнаружено значительное смещение в сторону более слабых полей. Для FeF_2, и CoF_2 ΔH убывает с т-рой вместе с убыванием магнитной восприимчивости кристалла, хотя последняя в случае CoF_2 убывает медленнее, чем ΔH. Это объясняется влиянием низколежащих орбитальных уровней иона Co^{2+}. Изучено также изменение ΔH при изменении ориентации кристалла в магнитном поле; обнаружена значительная анизотропия ΔH в монокристаллах FeF_2 и CoF_2. Наблюдавшиеся факты объясняются переходом электронов от F^- к иону M. В порошках CuF_2 и FeF_3 при комнатной т-ре $\Delta H \approx$ $\approx 0{,}47$ и 1,2% соответственно. В CrF_3 $\Delta H < 0{,}03\%$, что указывает на отсутствие σ-связи между ионами Cr^{3+} и F^-: 3 d^3-электроны иона Cr^{3+} находятся на d_ε-орбитах и не могут образовывать σ-связь с перекрыванием волновых функций электронов. В MnF_2, CoF_2, FeF_2 резонанс на ядрах F^{19} исчезает в точке антиферромагнитного перехода; на порошке NiF_2 в узком интервале т-р перед т-рой антиферромагнитного перехода наблюдалось резкое уширение линии. К. Валиев

35158. **Релаксация ядерных спинов в водороде. I. Газ. II. Жидкость. Блум** (Nuclear spin relaxation in hydrogen. I. The gas. II. The liquid. Bloom Myer), Physica, 1957, **23**, № 3, 237—247; № 5, 378-388 (англ.)

I. Приводятся данные измерений времени спин-решеточной релаксации T_1 импульсным методом (метод спиновых эхо) в зависимости от плотности нормального водорода (75% ортоводорода, 25% параводорода), конц-ии орто- и параводорода, процентного содержания молекул H_2 в смеси H_2-He при 20,4° K и плотности насыщ. пара в интервале т-р 15,5—20,4° K. Обсуждение эксперим. результатов на основе релаксационного механизма Швингера с учетом поперечного сечения соударений, приводящих к переориентациям молекул ортоводорода дает в пределах точности измерений (10—20%) удовлетворительное согласие эксперимента с теорией. Для орто-орто-соударений средняя величина поперечного сечения при 20,4° K в 3 раза больше, чем для орто-пара-соударений. Измерения T_1 позволяют провести наиболее прямые исследования анизотропной части взаимодействий $H_2 - H_2$ и H_2 — He. С этой точки зрения представляют интерес исследования с HD, так как в HD симметрия допускает низшее вращательное состояние $J = 0$. В принципе эксперимент дает возможность измерить поперечное сечение соударений, приводящих к переходам между вращательными состояниями молекулы.

А. Пискунов

II. Методом спинового эха измерено спин-решеточное время релаксации T_1 для протонов в жидких H_2 и HD в интервале 14—20° K для различных орто-пара-концентраций. Для H_2 $T_1 \approx 0{,}18$ сек. при 20,4° K. При понижении т-ры T_1 несколько увеличивается. Наблюдалась линейная зависимость T_1 от конц-ии ортоводорода в H_2. Анализ кривой затухания сигналов для HD показал, что кривая является суперпозицией двух экспонентов с временами релаксации $T_1 = 35$ сек. и $T_1 = 10^{-2}$ сек. Значение $T_1 = 35$ сек. приписано протонам HD, а $T_1 = 10^{-2}$ сек.— примеси молекул H_2, содержание которых в HD составляет 3%. Рассматриваются 2 механизма релаксации: 1) диполь-дипольное взаимодействие в одной и той же молекуле, 2) диполь-дипольное взаимодействие спинов ядер разных молекул. Механизм 1) является основным для H_2, 2) для HD. Эксперим. данные для H_2 хорошо согласуются с рассчитанными на основании теории Бломбергена. Время релаксации T_2 с точностью до ошибок эксперимента равно T_1.

Н. Померанцев

35159. Времена колебательной релаксации азота. Лукасик, Янг (Vibrational relaxation times in nitrogen. Lukasik S. J., Young J. E.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1149—1155 (англ.)

На акустич. резонаторе (Beranek L. L., Acoustic measurements. New York, John Wiley and Sons, Inc., 1949, p. 329) измерены следующие времена колебательной релаксации N_2 (в 10^{-4} сек.; в скобках соответствующие т-ры в °K): 7,96 (1186); 14,4 (1020); 17,6 (778). Времена жизни возбужденного состояния N_2 при перечисленных выше т-рах равны соответственно $22{,}9 \cdot 10^6$; $4{,}55 \cdot 10^6$ и $6{,}55 \cdot 10^6$ столкновений, что очень хорошо согласуется с другими измерениями (Blackman V. H., J Fluid Mech., 1956, 1, 61), проведенными при 3500—5600° K (точки ложатся на одну прямую). Расхождение с ранее опубликованными результатами (Huber P. W., Kantrowitz A., J. Chem. Phys., 1947, 15, 275) авторы объясняют тем, что эти последние получены без учета влияния примеси паров H_2O.

А. Алмазов

35160. Дисперсия вращения L(+)-α-аланина. Харгривс, Ричардсон (The rotatory dispersion of L(+)-α-alanine. Hargreaves M. K., Richardson P. J.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3823—3828 (англ.)

Изучено вращение L (+)-α-аланина при разных λ в видимой области спектра (т-ра 25—100°) в кислых и щел. водн. р-рах, а также в р-рах с добавками ацетона, диоксана, метилформамида и диметилформамида. Добавки вызывают повышение вращения. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения связи вращения с диэлектрич. постоянной р-рителя и образования нестойких продуктов взаимодействия.

В. Потапов

35161. Анализ вращательной дисперсии: 2,3-эпоксипропилфениловый эфир. Харгривс (The analysis of rotatory dispersion: 2:3-epoxypropyl phenyl ether. Hargreaves M. K.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1071—1076 (англ.)

Получены ф-лы для определения вращательных постоянных a и b из соотношения Кауцмана, Уолтера и Эйринга: $(b - \alpha)/(\alpha - a) = \exp(\Delta S/R - \Delta H/RT)$, где α — уд. вращательная способность смеси двух оптич. антиподов, а ΔS и ΔH — разница в энтропиях и энтальпиях антиподов. a и b вычисляются по пяти точкам на кривой $\alpha(T)$ или по функции $d\alpha/dT$. Вследствие слабой зависимости α от T точность эксперимента недостаточна для определения a и b, а следовательно, ΔH и ΔS, как по кривой $\alpha(T)$, так и по $d\alpha/dT$. Для получения разумных и не зависящих от выбора точек на кривой $\alpha(T)$ значений ΔH и ΔS требуется точность до 0,01° в определении α, тогда как эксперимент дает лишь 0,1°. Попытка вычисления ΔS и ΔH для диметилтартрата привела к мнимым значениям. Для 2,3-экзопропилфенилового эфира вычисление ΔS и ΔH оказалось возможным вследствие довольно сильной зависимости $\alpha(T)$. Автор приводит в таблице результаты измерений $\alpha(T)$ при λ 6438, 5780, 5461, 5086 и 4358 A и сопоставляет их с результатами расчета значений α при $\Delta H = -2626$ *кал/моль* и $\Delta S = -8{,}3$ *энтр. ед/моль* и $-8{,}6$ *энтр. ед/моль*. При расчете ΔS и ΔH точки на кривой $\alpha(T)$ подбирались таким образом, чтобы максимально уменьшить влияние ошибок эксперимента на значения постоянных a и b. Несмотря на сильный разброс цифр, можно с уверенностью утверждать, что ΔH для двух изомеров 2,3-экзопропилфенилового эфира составляет 2500—3000 *кал/моль*. Изомер, обладающий кольцевой структурой, имеет меньшую величину энтальпии, чем открытый. Доля этого изомера в смеси даже при 174° составляет ~ 20%.

Э. Бютнер

35162. Диэлектрические проницаемости жидких двуокиси серы, хлористого этила и окиси этилена. Никкерсон, Мак-Интош (Dielectric constants of liquid sulphur dioxide, ethyl chloride, and ethylene oxide. Nickerson J. D., McIntosh R.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 11, 1325—1331 (англ.)

Методом резонанса (приводится краткое описание прибора) определены диэлектрич. проницаемости (ДП) жидких двуокиси серы (I), хлористого этила (II) и окиси этилена (III) при частотах в пределах от 9,8 до 92 *Мгц/сек.* Для I ДП в интервале т-р от +6,4 до —30,1° растет от 14,65 до 17,35, для II в интервале т-р от +20 до —36° — от 9,45 до 13,02 и для III в интервале т-р от +20 до —30,0° — от 12,42 до 16,11. Для I характерна линейная зависимость ДП от т-ры, для III она сохраняется ниже 0°, для II линейной зависимости не наблюдается. Дипольные моменты (μ), рассчитанные по ур-нию Дебая, не совпадают с наблюденными для газообразного состояния; μ, рассчитанные по ур-нию Онзагера, совпадают для II и III; μ, рассчитанные по ур-нию Кирквуда, совпадают для I.

М. Луферова

35163. Диэлектрические проницаемости нормальной жидкой и жидко-кристаллической фаз двух азобензольных производных. Майер, Мейер (Die dielektrischen Suszeptibilitäten der normalflüssigen und der kristallin-flüssigen Phasen zweier Azobenzolderivate. Maier W., Meier G.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 3-4, 251—254 (нем.)

На описанной ранее аппаратуре (РЖХим, 1956, 21885) при 102—118° на частоте 650 *кгц* исследованы диэлектрич. свойства нематич. жидких кристаллов: 4,4'-ди-*н*-гексоксиазобензола (I) и 4,4'-ди-*н*-гептоксиазобензола (II) с точками перехода из жидкокристаллич. в нормальное жидкое состояние (точки просветления) соответственно при 114,0 и 109,8°. Вычисленные по ур-нию Онзагера дипольные моменты равны: I 1,87 и II 1,85 *D* (по измерениям для р-ров I и II в C_6H_6 соответственно 1,88 и 1,85 *D*; совпадение свидетельствует об отсутствии ассоциации в изотропной фазе). Для обоих в-в диэлектрич. проницаемости, измеренные как параллельно оси изотропии, так и перпендикулярно ей, линейно уменьшаются с т-рой; после перехода в изотропное состояния прямые, соответствующие измерениям параллельно и перпендикулярно оси, сливаются в одну прямую. Вклад группы CH_2 в поляризуемость, рассчитанный по полученным данным, близок к результатам оптич. измерений. Приводятся без вывода ф-лы для расчета главных поляризуемостей однородного упорядоченного жидкокристаллич. слоя, полученные на основе теории Онзагера. Из вычислений следует, что диэлектрич. проницаемость в направлении, параллельном оси, в небольшой степени ($^1/_7$) обусловливается ориентационной поляризуемостью, тогда как для перпендикулярного направления вклад ориентационной поляризуемости существенен. А. Алмазов

35164. **Диэлектрическая восприимчивость этилхлорида в сантиметровом диапазоне. Сривастава** (Electronic susceptibility of ethylchloride in the centimetre region. Srivastava G. P.), Z. Phys., 1957, 148, № 2, 242—247 (англ.)

На аппаратуре, сходной с описанной ранее (Hershberger W. D., J. Appl. Phys., 1946, **17**, 495; Walter J. E., Hershberger W. D., J. Appl. Phys., 1946, **17**, 814), исследовались диэлектрич. свойства C_2H_5Cl при 263—353° K и 10—75 *см* рт. ст. на 8780 *Мгц*. Диэлектрич. восприимчивость $\delta = \varepsilon - 1$ при всех исследованных т-рах линейно возрастает с давлением. Зависимость δ от т-ры T выражается соотношением: $T\delta = K_1 + K_2T^{2-} + K_3T^{-5/2}$ с $K_1 = 0{,}54$, $K_2 = 621{,}11$ и $K_3 = 1{,}84 \cdot 10^5$, что соответствует дипольному моменту 2,06 эл.-ст. ед. и сумме атомной и электронной поляризаций 22,70. Результаты согласуются с литературными данными. А. Алмазов

35165. **Измерение дипольного момента и поляризуемости OCS при помощи штарк-эффекта. Маршалл, Уибер** (Microwave Stark effect measurement of the dipole moment and polarizability of carbonyl sulfide. Marshall S. A., Weber J.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 5, 1502—1506 (англ.)

При помощи спектрографа со штарковской модуляцией прямоугольных импульсов изучен штарк-эффект нижнего вращательного состояния (переходы $J = 1 \to 2$ $\Delta M = 0$) молекулы OCS. Электрич. поле, производящее штарк-эффект, измерялось с точностью 10^{-3}. Измеренный по штарк-расщеплению дипольный момент равен $0{,}712 \pm 0{,}0002$ *D*. Определена анизотропия поляризуемости $\alpha_{zz} - \alpha_{xx}$, равная $(2{,}4 \pm 3{,}0) \cdot 10^{-24}$ *см*^{3}. Теоретически рассчитан штарк-эффект до величин 4-го порядка. Расчет дал хорошее совпадение с данными эксперимента. Н. Померанцев

35166. **Молекулярная поляризация и взаимодействие молекул. Часть VII. Кажущиеся дипольные моменты некоторых дву- и тризамещенных анилинов в бензоле и диоксане. Смит, Уолшоу** (Molecular polarisation and molecular interaction. Part VII. The apparent dipole moments of some di- and tri-substituted anilines in benzene and dioxan. Smith J. W., Walshaw S. M., Miss), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4527—4531 (англ.)

Измерены дипольные моменты 2,4- (I), 3,5-диброманилина (II), 2,4- (III), 3,5-динитроанилина (IV), 2,4,6-тринитроанилина (V) и 2-метил-4-нитроанилина (VI) в бензоле и диоксане. Для I — VI сравнены величины «дипольного момента взаимодействия» μ(вз.) (разность между измеренным в бензоле и вычисленным по аддитивной схеме дипольными моментами) и Δμ(вект.) (разность между измеренными в диоксане и бензоле дипольными моментами). Найдено, что для двузамещ. анилинов в бензоле и диоксане Δμ(вект.) и μ(вз.) связаны линейным законом, полученным ранее для мета- и пара-однозамещенных анилинов Δμ(вект.) = 0,33 + 0,255 μ(вз.) (часть VI, РЖХим, 1958, 13548). Это указывает на отсутствие стерич. препятствий мезомерному эффекту аминогруппы, а также на независимость выведенного соотношения от возможной внутримолекулярной водородной связи между амино- и ортонитрогруппой. Увеличение дипольных моментов тризамещ. анилинов в бензоле приблизительно совпадает с таковым для однозамещенных (см. выше), что приводит к выводу об отсутствии и в этом случае стерич. препятствий мезомерному влиянию аминогруппы. Немного меньшее увеличение дипольных моментов производных аналина с двумя ортогруппами в р-ре диоксана, по сравнению с вычисленными по найденному линейному соотношению, возможно, объясняется наличием внутри- и межмолекулярных водородных связей. Е. Никитин

35167. **Дипольный момент и характер связи галогенозамещенных пропаргила и моно- и дихлорбутинов. Тиба, Симодзава, Миягава, Морино** (Dipole moment and bond character of propargyl halides and mono- and di-chlorobutynes. Chiba Takehiko, Shimozawa Takashi, Miyagawa Ichiro, Morino Yonezo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 3, 223—227 (англ.)

С целью выяснения причины ненормально малой величины момента связи C—Cl в 1,4-дихлорбутине (РЖХим, 1958, 3590) измерены дипольные моменты μ (в *D*) в газообразном состоянии хлористого пропаргила (I) $1{,}65_3$ (в интервале т-ры 294,3—326,3° K), бромистого пропаргила (II) $1{,}51_9$ (306,3—373,3° K), 1-хлорбутина-2 (III) $2{,}17_3$ (328,4—385,6° K). Эти результаты не согласуются с резонансной трактовкой Паулинга (Pauling L. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 1753) для I и II, согласно которым μ должны быть больше полученных. Эта аномалия характерна для молекул с такой тройной связью. Молекула III имеет углеродный скелет без дипольного момента, что дает возможность судить по величине μ о связи C—Cl; полученный μ неожиданно велик, почти равен μ соответствующего насыщ. соединения. Если валентные углы и моменты связи допустить одинаковыми в I, II и III, то μ их можно получить до моментов групп и их направлений. Момент C—Cl связи равен 1,58 вдоль направления связи (получен из момента группы CH_2Cl и угла C—C—Cl 111°); момент скелета I вдоль оси C≡C—C равен 0,75; индуцированный момент в направлении C≡C—C связи в I равен 0,93 и 1,04 в III. Момент C—Cl связи, находящейся в α-положении к C≡C-связи на 0,3 меньше, чем обычное значение. Результирующий момент I лежит вдоль направления, образующего угол 117° с мол. осью. Если момент его складывается только из момента связи C—Cl и скелета метилацетилена, то результирующий момент образует угол 86° с осью. Выбор может быть сделан при помощи микроволновой спектроскопии. М. Луферова

35168. **Дипольные моменты некоторых мероцианиновых красителей, производных роданина. Шотт-Львова Е. А., Сыркин Я. К., Левкоев И. И., Сытник З. П.**, Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 5, 804—807

Гетеродинным методом в бензоле при 25° измерены дипольные моменты μ (в D) производных 3-этил-5-этилиденроданина (I): [1′-этил-3,3′-диметилиндолинилиде-2′]-I 6,27; [3′-*н*-бутилбензтиазолинилиден 2′]-I (II) 7,68; [3′-*н*-бутилоксазолинилиден-2′]-I 8,22; [3′-этилбензоксазолинилиден-2′]-I 8,37; [1′-метил-3′-этилбензимидазолинилиден-2′]-I 9,9; [3′-этилтиазолидинилиден-2′]-I 8,6; [1′-этилпирролидинилиден-2′]-I 8,51; [3′-этилтиазолинилиден-2′]-I (III 9,18; [1′-этилдигидропиридилиден-2′]-I (IV) 9,15; [1′-этилдигидрохинолилиден-2′]-I (V) 7,85; [3-этилтиазолидиндионо-(2,4)-5][3′-этил-2′-метилмеркаптотиазолин-2′,3′)-(оно)-(4)5′] - монометиноксанинбетаин (VI) 7,11; 3-этилроданин 1,75; 1-этил-3,3-диметил-2-метилениндолин 1,13. Полученные данные указывают на сопряжение азота гетероостатков с карбонильным кислородом I. Падение μ у II и V по сравнению с III и IV объясняется появлением μ, направленного в противоположную сторону, вследствие сопряжения атома азота с бензольным кольцом. Недостаточно высокое значение μ у VI объясняется электростатич. притяжением зарядов, мешающим их делокализации. М. Луферова

35169. Дипольный момент и стерическое напряжение в гексаарилдисиланах. Петро, Смит (Dipole moment and steric strain in hexaaryldisilanes. Petro Anthony J., Smyth Charles P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6147—6149 (англ.)

Методом биений в разб. р-рах бензола при 30° измерены дипольные моменты μ (D) (погрешностью $\pm$ $\pm$ 0,02) следующих соединений: 1,1,2-трифенил-1,2,2-три-*n*-толилдисилана 0,80; 1,1,1-трифенил-2,2,2-три-*n*-толилдисилана 0,77 и 1,1,1-трифенил-2,2,2-триметилдисилана 0,64. На основании этих данных угол связи Si—Si—C найден равным 115,5 ± 1°, а угол связи C—Si—C равен 102°, что на 7,5° меньше тетраэдрического. Попытки обнаружить свободные радикалы для доказательства диссоциации связи Si—Si вследствие искажения, как это имеет место в гексафенилэтане, не удались. Рассчитаны μ и определено их направление для групп фенил− —Si+ 0,84 и *n*-толил− —Si+ 0,25. М. Луферова

35170. Стерические препятствия мезомерии в ароматических соединениях. Смит (The steric inhibition of mesomerism in aromatic compounds. Smith J. W.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4050—4053 (англ.)

С целью выяснения вопроса о влиянии атомов брома и метильных групп в орто-положении на мезомерию различных групп, связанных с бензольным кольцом, измерены при 25° в бензоле дипольные моменты μ (в D) следующих соединений: бензальдегида 2,92; 2,4,6-трибромбензальдегида 2,53; *н*-валеральдегида 2,57; *н*-гептальдегида 2,56; *о*-метилацетофенона 2,60; 2,4,6-трибромацетофенона 2,58; *н*-бутилметилкетона 2,67; гексилметилкетона 2,70. Сравнение полученных μ с μ соответствующих алифатич. альдегидов и кетонов показывает, что μ последних значительно ниже. Мезомерный эффект (МЭ) NH_2- и OH-групп уменьшается CH_3-группами, МЭ альдегидов падает в присутствии атомов Br. Оба заместителя ослабляет МЭ NO_2-группы, атомы Br действуют эффективнее. МЭ $(CH_3)_2N$-группы подавляется атомами Br, если обе CH_3-группы находятся в орто-положении. По-видимому, взаимодействие между атомом H CHO-, NH_2- или OH-группы и атомом Br имеет менее отталкивательный характер по сравнению с взаимодействием между O и атомами Br или между атомом H и CH_3-группой при том же межъядерном расстоянии. Этот факт показывает, что рассмотрение взаимодействия только с точки зрения величины атомных радиусов дает неправильное представление о стерич. препятствиях. М. Луферова

35171. Связь между электрическими дипольными моментами и реакционной способностью замещенных бензолов. Рао, Уол, Вильямс (A correlation of electric dipole moments of substituted benzenes by reactivities. Rao C. N. Ramachandra, Wahl Werner H., Williams Edward J.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 12, 1575—1578 (англ.)

Сопоставлены дипольные моменты моно- и дизамещенных бензола (мета- и пара- с разными замещающими группами) с константами Гамметта заместителей σ(пара) или константами Броуна σ^+(пара) (РЖХим, 1958, 14297, 14298). Для монозамещенных бензола обнаружена линейная связь $\mu = \varrho\sigma$ со значительными отклонениями в случае групп F, OC_6H_5, $NHCOCH_3$ и NO. При наличии двух заместителей R_1 и R_2 линейная связь между μ и σ_{R_2} (при постоянном R_1) имеет место в случае, если один из заместителей является электроноакцепторной, а второй — электродонорной группой. Зависимость имеет вид $\mu = \varrho'\sigma + C$. М. Дяткина

35172. Цвет и магнитные свойства комплексных солей. Уэмура, Кондэ, Канно, Танабэ, Нихон буцури гаккайси, 1957, 12, № 10, 455—466 (японск.)

Обзор. Библ. 30 назв.

35173. Магнетооптическое исследование связи кислород— бор в соединениях трехфтористого бора с органическими эфирами и кислотами. Лоран, Галле (Étude magnétooptique de la liaison oxygène-bore dans les composés d'addition du trifluorure de bore et des éthers, esters et acides organiques. Laurent Jean-Pierre, Gallais Fernand), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 24, 2912—2914 (франц.)

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1958, 170) при 20° и λ 0,5780 μ измерено (1-я цифра) и рассчитано (2-я цифра) мол. вращение плоскости поляризации в магнитном поле ($[\varrho]_M \cdot 10^2$) следующих соединений: $F_3BO(CH_3)_2$ 70,2; 187, $F_3BO(C_2H_5)_2$ 116,4; 239, $F_3BOn(C_3H_7)_2$ 166,7; 287, $F_3BHCO_2C_2H_5$ 94,2; 209, $F_3BCH_3CO_2C_4H_9$ 165,0; 280; при 37° $F_3BCH_3CO_2C_2H_5$ 116,8; 231; при 38° $F_3BCH_3CO_2H$ 70,7; 181. Разница между наблюденными и рассчитанными ρ_M позволяет предположить, что семиполярная связь $O \rightarrow B$ по своему характеру близка к семиполярной связи $N \rightarrow B$. М. Луферова

35174. Проблема ван-дер-ваальсовых сил. 1. Ван-дер-ваальсовы силы для молекул с симметрией C_∞. Тан Ао-цин, Сунь Цзян-чжун (The problem of Van der Waals forces. I. Van der Waals forces for symmetric-top molecules. Tang Au-chin, Sun Chia-chung), Кэсюэ цзилу, Sci. Rec., 1957, 1, № 4, 237—242 (англ.)

Рассматривается система из двух молекул, каждая из которых имеет ∞-кратную ось симметрии. Энергия взаимодействия этих молекул разлагается в ряд по обратным степеням межмолекулярного расстояния; коэф. разложения выражаются через ряды присоединенных полиномов Лежандра. Показано, что если потенциальную энергию взаимодействия рассматривать как возмущение, то поправка первого приближения равна нулю, а поправка второго приближения представляет собой сумму трех членов, ответственных за электростатич., индукционное и дисперсионное взаимодействия. Эти 3 члена выписаны в явном виде в форме разложения по степеням межмолекулярного расстояния. А. Алмазов

35175. Модель потенциальной функции для водородных связей. II. Шредер, Липпинкотт (Potential function model of hydrogen bonds. II. Schroeder Rudolph, Lippincott Ellis R.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 921—928 (англ.)

Для потенциальной функции линейной системы X—H———Y предложена ф-ла ($V = D_0[1-\exp(-\alpha)] - D_0^*[\exp(-\beta)] + A[\exp(-bR)] - (R_0/2R)^m \exp(-bR_0)]$, где

R — расстояние XY, α и β являются функциями расстояний XH и HY. Даны ф-лы для вычисления α, β, D_0, A. Для связей O—H———O, N—H———O, O—H———N, N—H———N, O—H———Cl, N—H———Cl приводится таблица численных значений силовых коэф. связей XH, HY+, D_0, b, m, r_0(X—Y и других величин, необходимых для вычисления остальных параметров, входящих в функцию V. Для изогнутых систем X—H———Y функция V строится так же, как для линейных с заменой длин связей XH и HY их проекциями на линию XY. В функцию V_φ в этом случае входят углы YXH (Θ) и HYX. Построены кривые зависимости V от длины связи N—H для линейной системы N—H———O при $R_0 = 2{,}85$ и 3,05 A при $r_0 = 0{,}99$ A. Кривые имеют 2 потенциальных минимума, разделенных потенциальным барьером. На основании функции V для системы N—H———O построены кривые зависимости r, частоты валентных колебаний ω и энергии водородной связи E от R для изогнутой ($\Theta = 10°$) и линейной моделей. Эксперим. точки (r, R) для четырех в-в расположены значительно ближе к кривой, рассчитанной при $\Theta = 10°$. Эксперим. точки (ω, R) для 16 в-в близки к обеим кривым, но имеют большой разброс. Кривые E (R) очень близки для обеих моделей. При значениях R равных 2,7, 2,8, 2,9, 3,0 и 3,1 A, вычислены r, ω, E для изогнутой системы N—H———O и линейных систем N—H———N, O—H———N. Для систем O—H———N и N—H———N построены кривые ω (R). Точки для девяти в-в разбросаны около теоретич. кривых. Для восьми в-в, содержащих линейные системы N—H———Cl и O—H———Cl, значения $\omega(R)$ близки к теоретич. кривым. Отмечается, что функция V выводится из квантовомеханической резонансной модели и что электростатич. эффекты недостаточны для объяснения свойств водородных связей. Часть I см. РЖХим, 9156, 182.

М. Ковнер

35176. **О водородной мостиковой связи.** **Е Цзяо**, Хуасюэ тунбао, 1957, № 11, 18—26, 40 (кит.)

35177. **Характер водородных мостиковых связей.** **Ло Жо-чжуан**, Хуасюэ тунбао, 1957, № 11, 27—30 (кит.)

35178. **Структура и межмолекулярное взаимодействие в смешанных кристаллах HX и DX.** **Хорниг, Хиберт** (Structure and molecular interaction in HX-DX mixed crystals. Hornig D. F., Hiebert G. L.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 3, 752—757 (англ.)

Экспериментально подтверждена предположенная ранее (РЖХим, 1956, 24843) длинноцепочечная структура смешанных кристаллов HCl-DCl и HBr-DBr, обусловленная межмолекулярной водородной связью. При различных относительных конц-иях HX-DX (X—Cl, Br) и $T = 60°$ K получены ИК-спектры кристаллов. Распределение интенсивности в полосе зависит от распределения цепочек DX—(HX)n—DX или HX—(DX)n—HX по длинам. В предположении полной равновероятности распределения молекул HX и DX вдоль цепочки и лоренцовой формы линий отдельных нормальных колебаний, рассчитана форма полосы кристалла данной конц-ии. Получены силовые постоянные f(H—X) и f^1(H—H): для HCl $f = 4{,}29$, $f^1 = \pm 0{,}035$, для DCl $f = 4{,}41$, $f^1 = \pm 0{,}033$; для HBr $f = 3{,}30$, $f^1 = \pm 0{,}023$, для DBr $f = 3{,}53$, $f^1 = \pm 0{,}024$ (в 10^5 *дн/см*). Найденные силовые постоянные f на $\sim 10\%$ меньше, чем силовые постоянные молекул в газовой среде. Качественно это объясняется влиянием водородной связи. Из распределения интенсивности в полосах следует также, что угол между соседними молекулами в зигзагообразных цепочках смешанных кристаллов равен 96° для HCl-DCl и 98° для HBr-DBr. Е. Никитин

35179. **Различие межмолекулярных сил H_2O и D_2O.** **Уолли** (The difference in the intermolecular forces of H_2O and D_2O. Whalley E.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 12, 1578—1585 (англ.)

По калориметрич. и спектроскопич. данным разность энергий решеток H_2O и D_2O при 0° K оценена в $1{,}27 \pm 0{,}6$ *кдж/моль*. По-видимому, эта разность связана с различием межмолекулярных потенциалов; существенно также различие вкладов дипольных моментов. В результате обсуждения различных факторов, влияющих на мол. объемы H_2O и D_2O, авторы приходят к выводу, что уменьшение мол. объема H_2O по сравнению с мол. объемом D_2O (Timmermans и др., c. r. Acad. Sci., 1936, **202**, 1061) следует приписать влиянию дефектов. Рассчитанная по эксперим. данным энергия решетки H_2O при 0° K равна $56{,}0 \pm 0{,}7$ *кдж/моль*, что выше теоретич. значения 48,3 *кдж/моль* (Rowlinson, Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 120).

А. Алмазов

35180. **Водородная связь фосфорильных соединений с хлороформом и другими растворителями. II.** **Хансон, Баук** (Hydrogen bonding of phosphoryl compounds with chloroform and other solvents. II. Hanson Marvin W., Bouck James B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 21, 5631—5632 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения триалкилфосфатов в ряде р-рителей. Обнаружено изменение интенсивностей полос поглощения связей C—H в р-рах по сравнению с чистыми р-рителями, что объясняется изменением ионного характера связи при образовании водородных связей (ВС) и может характеризовать силу образующейся ВС. Значительного изменения частот не было обнаружено даже для связи P—O. Анализируя полученные результаты, авторы расположили исследованные соединения по способности к образованию ВС в следующие ряды: доноры; $[(CH_3)_2N]_3PO > (C_6H_5O)_3PO > (C_2H_5S)_3PO > (C_6H_5S)_3PO > (n\text{-}CH_3C_6H_4O)_3PO > (м\text{-}CH_3C_6H_4O)_3PO > (o\text{-}CH_3C_6H_4O)_3PO > [(C_2H_5)_2N]_3PO$; акцепторы: $CHCl_3 > CHCl_2CCl_3 > CHCl_2\text{-}CHCl_2 > CH_2Cl_2$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 53711.

В. Казакова

35181. **Исследование межмолекулярных связей с помощью ИК-спектров поглощения. I. Энергия водородной связи антипирина и аминопирина. II. Энергия водородной связи сантонина.** **Ои, Кагэяма, Миядзаки** (Studies on intermolecular bonds by infrared absorption spectra. I. Hydrogen bonding power of antipyrine and aminopyrine. II. Hydrogen bonding power of santonin. Oi Naofumi, Kageyama Kazuko, Miyazaki Keiichiro), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 2, 141—145; 145—148 (англ.)

I. Изучались ИК-спектры поглощения тройных р-ров: антипирина (I) и CCl_4 (II) с фенолом (III), тимолом (IV), 1-нафтолом (V) и аминопирина (VI) и II с III — V в областях 3000—4000 и 1500—2000 $см^{-1}$. Приведенные кривые поглощения указанных тройных р-ров показывают влияние на спектры I и VI добавления р-рителя, являющегося донором протонов, и на спектр III добавления акцептора. В спектрах тройных р-ров I — III обнаружены 2 полосы OH, 3610 и 3215 $см^{-1}$, и 2 полосы CO, 1689 и 1662 $см^{-1}$. При добавлении I к III интенсивность полосы 3610 $см^{-1}$ уменьшается и растет интенсивность полосы 3215 $см^{-1}$. При повышении т-ры наблюдается обратное явление, причем никакого сдвига полос не происходит. При добавлении III к I интенсивность полосы 1689 $см^{-1}$ уменьшается и увеличивается интенсивность полосы 1662 $см^{-1}$. При повышении т-ры, наоборот, интенсивность полосы 1689 $см^{-1}$ растет, а 1662 $см^{-1}$ — падает. Эти факты говорят об образовании в тройных р-рах через водородную связь мол. комплекса $C_6H_5OH + OC(C_{10}H_{12}N_2) \rightleftarrows C_6H_5OH...OC(C_{10}H_{12}N_2)$. Приведены данные о спектрах 6 тройных р-ров и значения энергии межмолекулярной связи в комплексе ΔE. Значе-

ние энергии водородной связи между **III** и **I** составляет —4 *ккал/моль*.

II. Изучались ИК-спектры поглощения трех тройных р-ров: сантонина (VII) и **II** с **III — V**. Спектр **IV** имеет 1 полосу OH 3593 $см^{-1}$, а спектр **VII** — 2 полосы CO 1799 и 1667 $см^{-1}$ в р-рах **II**. В тройных р-рах в спектрах наблюдаются 2 полосы OH 3593 и 3289 $см^{-1}$ и 3 полосы CO 1799, 1774 и 1667 $см^{-1}$. При увеличении конц-ии VII интенсивности полос 3593 и 1774 $см^{-1}$ уменьшаются, а интенсивность других указанных полос растет. При повышении т-ры интенсивность полос 3593 и 1799 $см^{-1}$ увеличивается, а полоса 1774 $см^{-1}$ убывает. Интенсивность полосы 1667 $см^{-1}$, относящейся к вал. кол. карбонильной группы кетонного типа, остается постоянной. Авторы делают вывод об образовании мол. комплекса $C_{10}H_{13}OH...OC(C_{14}H_{18}O_2)$, причем ассоциация осуществляется через атом H **IV** и карбонильную группу лактонного типа **VII**. Энергия межмолекулярной водородной связи ΔE между **VII** и **IV** составляет —3 *ккал/моль*. О. Ульянова

См. также: Структура молекул: неорганич. 35663; по рентген. данным 35200, 35213, 35214. Теория твердого состояния 35230. Спектры 35232, 35241, 35979. Дипольн. моменты и диэлектрич. св-ва 35249, 35374. Магнитные св-ва 35250, 35251, 35256, 35516. Реакц. способность 36065. Межмол. взаимодейств. и водородная связь 35215.

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

35182. Международный кристаллографический союз. Четвертая общая сессия и Международный конгресс.— (International Union of Crystallography. Fourth General Assembly and International Congress.—), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 12, 721—863 (англ.)

Отчет об общей сессии и конгрессе Международного кристаллографич. союза, состоявшихся в Монреале (Канада) 10—19 июля 1957 г. Даны рефераты представленных на конгресс докладов. Э. Г.

35183. Использование атомных радиусов при рассмотрении межатомных расстояний и констант решетки в кристаллах. Паулинг (The use of atomic radii in the discussion of interatomic distances and lattice constants of crystals. Pauling Linus), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 11, 685—687 (англ.)

Автор критикует способ применения системы атомных радиусов *r* (Pauling L., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 542) для анализа структур типа β-W (РЖХим, 1957, 40360). На примере сплавов Cu и Au разобрана обычно применяющаяся схема учета величин *r* при интерпретации межатомных расстояний и параметров решетки кристаллов. П. Зоркий

35184. Замечание к предыдущей статье Л. Паулинга, озаглавленной «Использование атомных радиусов и т. д.». Геллер (Comments on the preceding paper by L. Pauling entitled «The use of Atomic Radii, etc». Geller S.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 11, 687 (англ.)

Дискуссионная статья. (См. пред. реф.). П. Зоркий

35185. Методы получения и кристаллохимия ферритов. Фреш (Methods of preparation and crystal chemistry of ferrites. Fresh Donald L.), Proc. I. R. E., 1956, **44**, № 10, 1303—1311, 1477 (англ.)

Обзор. Библ. 28 назв. Д. Хейкер

35186. О распределении интенсивности диффузно рассеянных рентгеновских лучей и тепловых нейтронов на дебаеграмме. Кривоглаз М. А., Сб. научн. работ Ин-та металлофиз. АН УССР, 1957, № 8, 199—208

Путем усреднения полученных ранее автором (РЖХим, 1957, 29640; РЖФиз, 1958, 3367), выражений для интенсивности диффузного рассеяния (обусловленного флуктуациями состава и дальнего порядка) монокристаллом, находится интенсивность диффузного рассеяния монохроматич. излучения поликристаллом (т. е. распределения соответствующего фона на дебаеграмме). Из-за несводимости полученных интегралов к квадратурам приводятся приближенные ф-лы, пригодные для разных предельных случаев кристаллов с примитивной куб., объемноцентр. и гранецентр. куб. решетками. Б. Пинес

35187. О температурном множителе exp (—2*M*) для интенсивности брэгговских максимумов в случае цепочечных кристаллов. Тарасов В. В., Ж. техн. физики, 1957, 27, № 10, 2398—2403

Основываясь на результатах предыдущих работ по теории теплоемкости цепочечных (ЦК) и слоистых (СК) кристаллов (РЖХим, 1957, 11122), автор предлагает метод приближенного расчета величины температурного фактора $\exp(-2M)$ для ЦК и СК. Выведены ф-лы для расчета среднеквадратичного смещения атомов $<\overline{u^2}>$ (1) и M (2). При переходе от анизотропного цепочечного континуума к изотропному ф-ла (2) трансформируется в ф-лу Дебая — Валлера (3). Найдено, что величина M сильно возрастает по сравнению со значением, полученным из (3) при высоких т-рах и при резко выраженной анизотропии ЦК. Отмечается, что ф-ла (2) не дает полного решения вопроса о $\exp(-2M)$ в случае анизотропного, а не куб. кристалла. С использованием данных по измерению теплоемкости, полученных ранее (РЖХим, 1955, 28444), по ф-ле (7) рассчитана величина $<\overline{u^2}>$ для ЦК HF, которая найдена равной 0,0466 A^2. Это очень хорошо согласуется с результатами эксперим. работы (РЖХим, 1955, 5207). По мнению автора, в этой последней работе приводимые значения средних квадратов смещения ошибочно называются средними квадратами амплитуды. Автор считает, что аналогичная ошибка допускается и в других работах (РЖХим, 1958, 31671; Лонсдейл К., Кристаллы и рентгеновские лучи. М., 1952, стр. 169). П. Зоркий

35188. Общий алгебраический подход к фазовой проблеме. II. Пространственная группа *P*1. Карл, Хауптман (A unified algebraic approach to the phase problem. II. Space group *P*1. Karle J., Hauptman H.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 8, 515—524 (англ.)

Описанный ранее (сообщение I, РЖХим, 1958, 31488) метод применен для случая ф. гр. *P*1. Приведены соответствующие ф-лы структурных инвариантов (в частности, типа $\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3$), связывающих фазы и величины структурных факторов. Описана процедура определения индивидуальных фаз из известных структурных инвариантов и последующее уточнение методом наименьших квадратов. Метод проиллюстрирован на примере гипотетич. структуры из 10 идентичных атомов с использованием заранее рассчитанных 4630 значений E_h и соответствующих фаз. Т. Тархова

35189. Интерпретация разностных синтезов. Лун, Марш, Шумейкер (The interpretation of difference maps. Leung Yuen C., Marsh Richard E., Schomaker Verner), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 10, 650—652 (англ.)

Описан метод обработки трехмерных разностных синтезов, использующихся для уточнения координат атомов, констант температурных факторов и масштабных факторов. Указывается, что полученные ур-ния

более общи, чем предложенные Кокраном (Cochran W., Acta crystallogr., 1951, 4, 408), и, по мнению авторов, даются в более удобной форме, чем соответствующие ур-ния Крукшанка (РЖХим, 1957, 40364). П. Зоркий

35190. **Экспериментальные кривые атомного фактора для углерода и кислорода в антрахиноне. Мурти** (Experimental atomic form factor curves for carbon and oxygen of anthraquinone. Murty B. V. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 9, B384—B387 (англ.)

Предложен эмпирич. метод построения кривых атомного фактора для разноименных атомов в молекуле на примере двумерной проекции антрахинона, в которой все атомы хорошо разрешаются. Если обозначить проекцию электронной плотности вдоль линии на расстоянии r от центра атома как $\rho(r)$, то $f = \int_{-r_0}^{+r_0} \rho(r) \exp(i\mu r)\,dr \approx \int_{-r_0}^{r_0} \rho(r) \cos \mu r dr$, где $\mu r = 4\pi r \sin\theta/\lambda$. Интегрирование проводится через $\Delta r = 0{,}13$ A от центра атома до $r = 1{,}3$ A, при котором электронная плотность достаточно мала. Применение этого метода к молекуле антрахинона позволило определить f, для атомов O и C в группе C = O. Найдено, что атомы в этой группе являются частично ионизированными, так как для $\sin\theta = 0$, $f_O = 9$ и $f_C = 5$. Атом O имеет эллиптич. форму. Е. Шугам

35191. **Влияние границ зерен на картину дифракции рентгеновских лучей. Хювяринен** (The effect of grain boundaries on the X-ray diffraction pattern. Hyvärinen Lassi. Suomalais. tiedeakat. toimituks., 1957, Sar. A VI, № 1, 10 pp., ill.) (англ.)

При упрощающих предположениях дана оценка обусловленного наличием границ зерен изменения интенсивности рассеянного кристаллами рентгеновского излучения. Пренебрегается эффектом поверхностного натяжения и изменением структуры (расположения частиц) вблизи поверхности. Выяснено, что поверхностные эффекты можно обнаружить только при малом размере зерен, когда на поверхности расположена заметная доля частиц в-ва. Применена ф-ла для интенсивности $I = |F(b)|^2 I_0$, где I_0 — интерференционная функция, b — координаты в обратной решетке и F — весовая функция. Наличие поверхности не меняет $|F(\xi)|^2$ в узлах обратной решетки. Все поверхностные эффекты можно оценить по значениям $|F(\xi)|^2$ в точках посредине между узлами обратной решетки, т. е. в одномерном случае для $\xi = n/2$, где n — целые числа. Б. Пинес

35192. **Монохроматизация отраженного пучка рентгеновских лучей. Кацнельсон А. А.**, Кристаллография, 1957, 2, № 5, 700—702

Описано приспособление для монохроматизации отраженного пучка рентгеновских лучей в УРС-50-И, позволяющее избавляться от флуоресцентного излучения. Оно состоит из станины, на которой установлены держатель кристалла-монохроматора и счетчик. Монохроматор и счетчик устанавливаются в определенном положении в процессе юстировки и закрепляются после этого спец. стопорами. В качестве кристалла-монохроматора применен плоский кристалл пентаэритрита. Приведена запись кривой интенсивности Fe на излучении Cu-K_α при монохроматизации первичного и отраженного лучей. Интенсивность фона в последнем случае упала в 4 раза по сравнению с первым, в то время как интенсивность рефлексов увеличилась по крайней мере вдвое. А. Кацнельсон

35193. **Метод определения амплитуд тепловых колебаний атомов разного сорта в твердом растворе. Звягина А. П., Иверонова В. И.**, Кристаллография, 1957, 2, № 5, 613—617

Описан метод определения амплитуд тепловых колебаний атомов разного сорта в упорядоченном твердом р-ре с помощью рентгеносъемки при комнатной т-ре. Измерив экспериментально функцию атомного рассеяния для различных рефлексов и разрешая ур-ние этой функции $f = (1-c) f_1 \exp[-B_1 \sin^2\vartheta\lambda^{-2}] + c f_2 \cdot \exp[-B_2 \sin^2\vartheta\lambda^{-2}]$ относительно неизвестных B_1 и B_2 для соответствующих пар линий, можно найти B_1 и B_2 (f — экспериментально измеренная функция атомного рассеяния для соответствующего $\sin\vartheta\lambda^{-1}$, c — конц-ия 2-й компоненты, f_1 и f_2 — табличные величины f-кривой, B_1 и B_2 — температурные показатели для атомов разного сорта). Авторы предлагают определять B_1 и B_2 графически по ф-ле: $f'' = (1-c) f_1'' \cdot \exp[-B_1 n''] + c f''_2 \{[f' - (1-c) f_1'' \exp(-B_1 n')] \cdot [c f_2']^{-1}\}^{n''/n'}$, где f' и f'' — эксперим. значения f-кривой для интерференций n' и n'' ($n = \sin\vartheta\lambda^{-1}$), f'_i и f''_i — табличные значения. Метод эффективен лишь при высокой точности измерений и достаточной величине $c f_1 (1-c)^{-1} f_2^{-1}$. Он применим также для разб. твердых р-ров. Этим методом найдены средние квадратичные смещения атомов Cu и Au в сплаве Cu_3Au (0,18 и 0,12 A соответственно) и атомов W и Fe в Fe — W при 1,9 ат.% W (0,05 и 0,11 A соответственно). А. Кацнельсон

35194. **К исследованию поглощения рентгеновских лучей вблизи брегговских углов. I. Экспериментальное исследование. Баррер** (Contribution à l'étude de l'absorption des rayons X au voisinage de l'angle de Bragg. I. Etude expérimentale. Barrère G.), Bull. Soc. franç.-minéral. et cristallogr., 1957, **80**, № 7, 344—377 (франц.)

С помощью рентгеноспектральных методик (с фотографич. регистрацией) изучалось прохождение и отражение рентгеновских лучей, направленных на плоские и изогнутые пластинки кварца (а также изогнутые пластинки монокристального Al). Когда через кристалл проходит расходящийся пучок монохроматич. лучей, те лучи, которые образуют брегговские углы с плоскостями кристалла, помимо обусловленного ими появления обычных «линий отражения», обнаруживаются в спектре по возникновению на их продолжении особых линий (так называемой «линии экстинкции» по Борману), вид которых зависит от степени совершенства кристалла. Для несовершенного кристалла линии экстинкции на снимке светлые, окаймленные со стороны коротких длин волн темным краем. Автор фотометрировал рентгенограммы и изучал распределение интенсивности в области указанных линий для кристаллов со шлифованной и травленой поверхностью. На микрофотограмме линиям экстинкции соответствует минимум интенсивности, темному краю — максимум. Выяснено, что указанный максимум усиливается, когда совершенство кристалла повышается. Результаты обсуждаются и сопоставляются с литературными данными. Б. Пинес

35195. **Зависимость от температуры параметров решетки в ряду смешанных кристаллов NiTe — NiTe₂. Шнейдер, Имхаген** (Die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe NiTe — $NiTe_2$. Schneider A., Imhagen K. H.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 11, 324—325 (нем.)

Измерены параметры решетки в ряду смешанных кристаллов NiTe — $NiTe_2$ при 20, 500, 700 и 800°. Показано, что параметр a меняется с изменением состава от NiTe до $NiTe_2$ в большей степени, чем параметр c. При изменении т-ры, наоборот, c изменяется в большей степени, чем a. При т-рах > 500° миним. значение параметров наблюдается при составе $NiTe_{1,8}$. Е. Шугам

35196. Чистая синтетическая двуокись марганца. Глемзер, Мейзик (Reine synthetische Braunsteine. Glemser O., Meisiek H.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 23, 614 (нем.)

Превращения различных модификаций MnO_2 зависят от присутствия посторонних катионов. Рассмотрено образование различных форм MnO_2 на чистых синтетич. препаратах. Из чистой Mn_2O_7 получен продукт $MnO_{1,93}$ (примеси Mg $< 0,001\%$, Fe $\sim 0,001\%$, Si, Al — нет). Показано, что этот продукт имеет решетку δ-MnO_2. При 100° δ-MnO_2 превращалась в γ-MnO_2, которая при 350° переходила в β-MnO_2 · δ-MnO_2 содержала в решетке некоторое кол-во воды в форме OH-группы. Из β-MnO_2, приготовленной в чистом виде разложением $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, были получены также γ-MnO_2, δ-MnO_2 и ε-MnO_2 (РЖХим, 1958, 13966). Е. Шугам

35197. Рентгенографическое изучение тетрабромида, тетрайодида и трийодида титана. Ролстен, Сислер (An X-ray study of titanium tetrabromide, titanium tetraiodide and titanium triiodide. Rolsten Robert F., Sisler Harry H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5891—5893 (англ.)

Описаны способы получения и результаты рентгенографич. исследования порошков $TiBr_4$ (I), TiJ_4 (II) и TiJ_3 (III). Для I найдена объемноцентрич. ячейка с a 11,300 ± 0,007А. При $Z = 8$ ρ(рент.) 3,383, II является диморфным, т-ра превращения 100—125°. Высокотемпературная форма кубическая, a 12,21 (при 125°), $Z = 8$, ρ(рент.) 4,01. Низкотемпературная форма II имеет гексагон, ячейку, a 7,978, c 19,68. Однако ввиду низкого качества рентгенограмм эти данные нуждаются в уточнении. III был получен в виде порошка, а также в виде игольчатого монокристалла; параметры гексагон. решетки: a 7,173, c 6,47А, ρ 4,937, $Z = 2$, возможная ф. гр. D^3_{3h}. Е. Шугам

35198. Исправление к статье: Крумбигель, Йост «Измерение проводимости, спектрографическое и рентгенографическое исследования кристаллов сульфида цинка» (Errata. Krumbiegel J., Jost K.-H.), Z. Naturforsch., 1955, 10a, № 12, 1038 (нем.)

К РЖХим, 1956, 64336.

35199. Ион-дефицитные фазы в титановых и ванадиевых соединениях типа перовскита. Кестигян, Диккинсон, Уорд (Ion-deficient phases in titanium and vanadium compounds of the perovskite type. Kestigian Michael, Dickinson John G., Ward Roland), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5598—5601 (англ.)

Приведены результаты исследования фаз с общей ф-лой $M_{1-x}BO_3$ и $MBO_{(3-x)}$, где M — Sr, La; B — Ti, V. Описан метод получения таких фаз (спекание в вакууме при 1100—1260° спрессованных порошков окислов: SrO, Ti_2O_3, La_2O_3, V_2O_3). Полученные соединения исследованы рентгенографически; определялся состав и уд. вес. $SrTiO_{2,5}$ (I) — структура перовскита (a 3,902 А), $^1/_6$ всех позиций атомов O остается вакантной. $SrVO_{2,5}$ (II) — решетка куб. (a 3,848 А). $LaVO_3$ (III) — решетка тетрагон. (a 5,546, c 7,827 А). Получен также катионодефицитный продукт, отвечающий ф-ле $La_{0,9}V_{0,69}^{(3+)} \cdot V_{0,31}^{(4+)}O_3$. В системе I — $LaTiO_3$ получены гомог. продукты с ф-лой $La_xSr_{1-x}TiO_{2,5+x/2}$ (где $x = 0,25$; 0,50; 0,75) и структурой перовскита. Зависимость a от x отвечает закону Вегарда. В системе II — III получены гомог. продукты с тетрагон. решеткой: $Sr_{0,59}La_{0,41} \cdot VO_{2,71}$ (IV) (a 5,477, c 7,767 А) и $Sr_{0,20}La_{0,80}VO_{2,60}$ (V) (a 5,520, c 7,852 А). Получены указания на отсутствие в последней системе твердых р-ров при содержании La, меньшем или большем, чем в IV и V. Л. Витин

35200. Структура кристаллов $AgClO_2$. Курти, Риганти, Локки (The crystal structure of $AgClO_2$. Curti R., Riganti V., Locchi S.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 11, 687—691 (англ.)

Рентгенографически (методы колебания, Вейссенберга и прецессионный, λ Cu-K_α и λ Mo-K_α) изучены кристаллы $AgClO_2$. В-во кристаллизуется в виде прямоугольных пластинок (реже параллелепипедов), обладающих спайностью по (001) и (010). Вдоль оси z обнаружено сильное двупреломление. Параметры ромбич. решетки: a 6,07, b 6,13, c 6,68 А, ρ (эксп.) 4,67, ρ (выч.) 4,68, $Z = 4$, ф. гр. $Cmma$. Интенсивности измерялись с помощью Г.— М.-счетчика: интенсивности наиболее слабых рефлексов оценивались визуально. Из проекций $P(uv0)$ и $P(0vw)$ определено положение атомов Ag. Для определения знаков структурных амплитуд использовались равенство Сейра и неравенства Харкера — Каспера. Вследствие малого числа рефлексов ошибка, связанная с обрывом ряда, была значительной. Поэтому наряду с проекцией $\varrho(0yz)$ строились одномерные и двумерные синтезы, где в качестве коэф. использовались F(эксп.) — F_{Ag}, F(эксп.) — $F_{Ag,Cl}$ и F(эксп.) — F(выч.). $R = 0,13$. Структура построена, по-видимому, из молекул $AgClO_2$, а не из ионов Ag^+ и ClO_2^-. Ближайшие межмолекулярные контакты атомов Ag : 4Ag—O с расстояниями 2,22 и 3,36 А. Значение угла O—Cl—O равно найденному ранее спектроскопически в $NaClO_2 \cdot 3H_2O$ (Mathieu J. P., C. r. Acad. sci., 1952, 234, 2272). По данным работы радиусы атомов O и Cl равны 1,12 и 0,54 А. П. Зоркий

35201. Кристаллическая структура перхлората калия, $KClO_4$. Мани (The crystal structure of potassium perchlorate — $KClO_4$. Mani N. V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 2, 143—151 (англ.)

Проведено рентгенографич. (метод Вейссенберга, λ Cu) исследование $KClO_4$. Параметры ромбич. решетки: a 8,83, b 5,65, c 7,24 А, $Z = 4$, ф. гр. $Pnma$. Знаки структурных амплитуд определены методом изоморфного замещения при использовании изоморфизма с $KMnO_4$ (РЖХим, 1958, 27692). Координаты атомов найдены из разностных синтезов электронной плотности (исключая атомы K и Cl) с последующим уточнением методом наименьших квадратов. Фактор достоверности R равен 0,156 для отражений $h0l$ и 0,145 для отражений $hh0$. Полученные координаты атомов отличаются от приведенных ранее (Gottfried G., Schusterius C., Z. Kristallogr., 1933, 84, 65). Каждый атом Cl окружен 4 атомами O по почти правильному тетраэдру со средним межатомным расстоянием Cl — O 1,46 А. Каждый атом K окружен 12 атомами O со средним

расстоянием 3,1 A. Среднее значение длины связи O—O 2,39 A. Подтвержден изоморфизм со структурами $KMnO_4$ и NH_4ClO_4 (РЖХим, 1958, 27693).

Л. Школьникова

35202. **Замечания о структуре $KBrF_4$. Сигел** (Comments on the structure of $KBrF_4$. Siegel Stanley), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 5, 380 (англ.)

Дискуссионная статья. Указывается, что выбор между двумя предложенными для $KBrF_4$ структурами (РЖХим, 1957, 3560, 76478) может быть сделан только в результате дальнейшего исследования интенсивности рефлексов.

В. Глазков

35203. **О некоторых арсенатах редких земель, имеющих структуру циркона. Дюриф, Форра** (Sur quelques arséniates des terres rares à structure zircon. Durif André, Forrat Francis), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 19, 1636—1638 (франц.)

Рентгенографически (метод порошка) изучены кристаллы $MAsO_4$, где M — Yb (I), Er (II), Dy (III), Gd (IV), Sm (V), Nd (VI) и Y (VII). В-ва получены смешением р-ров $M(NO_3)_3$ и Na_3AsO_4 с последующим длительным прокаливанием при 650—850°. Параметры тетрагон. решетки (в A): I *a* 6,99, *c* 6,24, ϱ (выч.) 6,75; II 7,04, 6,30, 6,47; III 7,09, 6,31, 6,26; IV 7,14, 6,34, 6,05; V 7,20, 6,40, 5,77; VII 7,06, 6,30; для I, II, III, IV, V и VII $Z = 4$, ф. гр *I 4/amd*. Все кристаллы, за исключением VI, относятся к структурному типу циркона. По мнению авторов, значения параметров решетки, полученные ранее для VII (Strada M., Schwendimann G., Gazz. chim. ital., 1934, **64**, 662), неверны. Последнее подтверждается построением кривых, выражающих зависимость *a* и *c* от величины расстояния M — O, которое вычислялось по ранее описанному методу (Zachariasen W. H., The actinide elements. McGraw Hill, 1954, 769); точки, соответствующие VII, располагаются точно на кривых между точками, соответствующими II и III. Авторы считают, что область устойчивости структуры типа циркона для арсенатов редкоземельных элементов определяется неравенством $_M/r_{Nd} = 1,13$ A (при к. ч. 8), где r — ионный радиус. Эта область более ограничена, чем область устойчивости структур типа циркона для соответствующих ванадатов (РЖХим, 1956, 70961), что связывается с различием величин r_{As} и r_V.

П. Зоркий

35204. **Волнообразная структура антигорита. I. Кунце** (Die gewellte Struktur des Antigorits, I. Kunze Günther), Z. Kristallogr., 1956, **108**, № 1—2, 82—107 (нем.; рез. англ.)

Указывается, что несоответствие между размерами Si — O-тетраэдрич. и Mg — OH-октаэдрич. сеток, сочленяющихся в двухэтажные слои $[Mg_3(OH)_4Si_2O_5]$ хризотила и антигорита, приводит к изгибу слоев. В отличие от хризотила, у которого слои свернуты в цилиндрич. трубки с радиусом кривизны 90 A, особенности рентгенограмм антигорита указывают на наличие волнообразной структуры, в которой непрерывный изгиб слоев распространяется лишь в ограниченном интервале, сменяясь изгибом другого типа, так что слои представляют собой некоторое сочленение цилиндрич. полос. Оно возможно в особых случаях при условии совпадения структурных элементов различных полос (что зависит от радиуса кривизны, хим. состава слоев и положения совпадающих атомов) и сопровождается выпадением из общей ф-лы двухэтажных слоев нейтр. групп $Mg(OH)_2$. В зависимости от условий для подобных совпадений могут возникать строгие сверхструктуры, у которых сверхпериод *A* включает некоторое число периодов *a*, или переменные сверхструктуры с двумя чередующимися сверхпериодами A_1 и A_2. При случайных совпадениях сверхструктуры не возникают. В неспособных к совпадениям структурах могут быть единичные совпадения, могут образовываться трубки или идеальные плоские слои. Основываясь на этих представлениях, автор в результате анализа рентгеновских отражений ($H00$) и, в частности, отношения структурных амплитуд $|A(001)| : |A(002)|$ в зависимости от радиусов кривизны вывел методом проб исходную модель структуры антигорита, которая затем была использована для построения одномерных синтезов Фурье. Установлено, что идеальный антигорит состоит из сочлененных друг с другом изогнутых в цилиндрич. полосы двухэтажных слоев. Смежные полосы обращены своими тетраэдрич. сетками в разные стороны от октаэдрич. и представляют собой 2 неравные полуволны с переменным радиусом кривизны — от 50 до 72 A. Одна из них содержит 8, а другая 9 тетраэдров-октаэдров. При этом образуется сверхструктура с элементарной ячейкой $A = 43,3$; $B = 9,23$; $C = 7,27$ kX, β 91,6°. Вследствие выпадения в местах сочленения групп $Mg(OH)_2$ ф-ла антигорита, отвечающая составу элементарной ячейки: $17(Mg_{2,8125}(OH)_{3,647}Si_2O_5)$. Последовательные в направлении оси *c* слои оказываются связанными не только Mg-мостиками в месте сочленения полуволн, но и водородными связями, обусловленными группами OH октаэдров, обращенных к тетраэдрам соседнего слоя, от которых они разделены промежутком от 2,43 A (у краев полос) до 2,52 A (у середины полос) и взаимодействие слоев антигорита сильнее, чем в хризотиле, в котором слои разделены промежутком 2,8—2,9 A. У природных антигоритов в зависимости от совпадений структурных элементов различных полос сверхструктура может быть выражена с разной строгостью.

Б. Звягин

35205. **Кристаллография ниокалита. Роуленд, Никкел, Максуэлл** (The crystallography of niocalite. Rowland J. F., Nickel E. H., Maxwell J. A.), Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1957, **50**, № 547, 667—668 (англ.)

Изучены призматич. кристаллы ниокалита (I) из Квебека. Оптич. свойства: n_p 1,700, n_m 1,721, n_g 1,730, $2V = -56°$. Ориентация оптич. индикатрисы: $X = b$, $Z\Lambda c = 12°$, $Y\Lambda a = 32°$. Твердость 6 (по Моосу), кристаллы относятся к монокл. сингонии. Рентгенографически (методы Вейссенберга, прецессионный и порошка) определены параметры решетки: *a* 10,83, *b* 10,42, *c* 7,38 *A*, β 109°40′, $Z = 4\{Ca_3X(O, F, OH)(SiO_4)_2\}$, где $X = Nb_{0,47} \cdot Ca_{0,20}Na_{0,10}Mn_{0,07}Sr_{0,04}Al_{0,04}Mg_{0,03}Fe_{0,03}Ti_{0,01}Ta_{0,01}$, а $Si = Si_{0,97}Al_{0,03}$, ф. гр. *P2/a* или *Pa*. Приведен хим. анализ I.

О. Гайсинская

35206. **Рентгеноструктурное исследование кристаллов тетрахлорогидроксонитрозо-рутениатаммония. Парпиев Н. А., Бокий Г. Б.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 8, 1972—1974

Кристаллы $(NH_4)_2[Ru(NO)(OH)Cl_4]$, исследованные гониометрически и кристаллооптически, принадлежат к монокл. сингонии, двуосные, $2\vartheta = 86$, показатели преломления: n_g 1,798, n_m 1,779, n_p 1,757. Параметры решетки определены по рентгенограммам качания на Cu-K_α-излучении: *a* 11,26, *b* 6,76, *c* 15,74 A, β 104°35′, ϱ (эксп.) 1,99, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/c$. Координаты атомов получены построением проекций межатомной функции и электронной плотности. Фактор *R* для отражений $h0l$ — 0,220, для отражений $hk0$ — 0,240 и для $0kl$ — 0,230. В ионах $[Ru(NO)(OH)Cl_4]^{2-}$ в кристаллич. решетке атом Ru занимает центр октаэдра, вершины которого заняты четырьмя атомами Cl, расположенными по квадрату, и группами (OH) и (NO) в *транс*-положении. $\angle$ Ru — N — O ∼153°. Ионы NH_4^+ имеют различное окружение: у$[NH_4^+]$ координационное число 7 (5 атомов Cl и 2 группы OH), у $[NH_4^+]$ координа-

ционное число 9 (7 атомов Cl, группа OH и группа NO). Расстояние между атомами внутри комплекса (в А): Ru — Cl 2,35, Ru — N (из NO) 2,04, Ru — O (из OH) 2,03, Cl — Cl 3,33, Cl — N (из NO) 3,21, Cl — O (из NO) 3,78, Cl — O (из OH) 3,11, N — O (в NO) 1,13. О. Г.

35207. Предварительное сообщение о структуре двойного формиата меди и бария. Сундарамма, Ведам, Сундара-Рао (Preliminary report on the structure of dibarium cupricformate. Sundaramma K., Miss, Vedam K., Sundara Rao R. V. G.), Current Sci., 1957, 26, № 10, 315—316 (англ.)

Используя Cu-K_{α}-излучение и методы колебаний и Вейссенберга, авторы определили параметры трикл. решетки $CuBa_2(COOH)_6 \cdot 4H_2O$: *a* 8,75, *b* 7,16, *c* 6,68 А, α 99° 3′, β 109° 21′, γ 82° 20′, ρ 2,76, *Z* = 1, ф. гр. *P*1. О. Г.

35208. Комплексные соединения солей двухвалентных металлов с метилмочевиной. Кавалька, Нарделли, Коги (Complessi di metalli bivalenti con la metilurea. Cavalca Luigi, Nardelli Mario, Coghi Leandro), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 7-8, 903—906 (итал.)

Получены комплексные соединения $M(CH_3NHCONH_2)_6Cl_2$, где M — Ni (I), Co (II). Кристаллы относятся к трикл. сингонии. Рентгенографически (методы монокристалла) определены параметры решетки: I *a* 7,69, *b* 10,09, *c* 10,54 А, α 116,5°, β 92,6°, γ 108,2°, ϱ(эксп.) 1,415, *Z* = 1; II *a* 7,65, *b* 10,06, *c* 10,59 А, α 116,7°, β 94,6°, γ 108,2°, ϱ(эксп.) 1,399, *Z* = 1. О. Г.

35209. Пространственная группа антрона. Сривастава (Space group of anthrone. Srivastava S. N.), Indian J. Phys., 1957, 31, № 12, 644—645 (англ.)

Гониометрически и рентгенографически (метод вращения и Вейссенберга) исследованы кристаллы $C_6H_4COC_6H_4CH_2$. Кристаллы изоморфны кристаллам антрахинона. Параметры монокл. решетки: *a* 15,56, *b* 3,98, *c* 7,84, β 101° 40′, ϱ 1,33, *Z* = 2, ф. гр. $P2_1/a$. Однако, так как молекула не центросимметрична, то авторы предполагают, что либо истинная ф. гр. *Pa* (небольшое кол-во отражений 0*k*0 не позволяют сделать правильный вывод), либо истинная ячейка в 2 раза больше (удвоение по оси *b*) и *Z* = 4 (общее положение центра молекулы). Э. Г.

35210. Анизотропные температурные колебания в кристаллах. II. Влияние изменения атомного рассеивающего фактора и температурных параметров на точность определения структуры мочевины. Гренвилл-Уэлс (Anisotropic temperature vibrations in crystals. II. The effect of changes in atomic scattering factors and temperature parameters on the accuracy of the determination of the structure of urea. Grenville-Wells H. J.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 9, 709—721 (англ.)

Показано влияние изменений атомного рассеивающего и дебаевского факторов на найденные значения координат атомов и точность их определения. Анизотропный температурный фактор находился графич. методом с использованием искаженной обратной решетки для каждого атома (РЖХим, 1955, 33900). Этот фактор зависит от тригонометрич. функций угла между осями эллипсоида колебаний и соответствующим направлением (*hkl*) и произведений этих функций. Введение анизотропного температурного фактора приводит к уменьшению *R* в структуре мочевины с 0,099 до 0,061 при расчете структуры по ранее полученным данным (Vaughan P., Donohue J., Acta crystallogr., 1952, 5, 530). Установлена необходимость разделения анизотропии температурного фактора и атомного рассеивающего фактора, возникающего из-за анизотропии сил связи. Методом наименьших квадратов для *h*0*l* и *hk*0 уточнены температурные параметры *B* для каждого сорта атомов. Применение в этом случае атомного рассеивающего фактора по Мак-Вини привело к *R* = 0,071. Расчет структуры с изотропным температурным фактором (*S* = 3,0) дает *R* = 0,178. Результаты сравнены с данными, полученными ранее (часть I, РЖХим, 1958, 31521) и нейтронографич. методом. Показано, что введение анизотропного температурного фактора следует проводить на ранних стадиях определения структуры, когда *R* ≈ 0,20. А. Кацнельсон

35211. Кристаллическая структура нитрата N-метилмочевины. Брайден (The crystal structure of N-methylurea nitrate. Bryden John H.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 11, 714 (англ.)

Кристаллы нитрата метилмочевины получены из водн. р-ра. Параметры решетки: *a* 11,22, *b* 8,12, *c* 6,36 А, *Z* = 4, ф. гр. *Pbnm*. Положения атомов найдены по обобщенным проекциям Паттерсона и Фурье, построенным по ранее описанному методу (РЖХим, 1956, 42407). *R* = 12,9 для (*hk*0) и *R* = 10,9, для (*hk*1). Установлены 3 сильные водородные связи N—O (2,91—2,94) и одна O—O (2,59 А). Межатомные расстояния представлены на рисунке. Отмечается равенство расстояний N—O в нитрат-ионе и явный переход протона от HNO_3 к атому O метилмочевины. Л. Воронцова

35212. Структура и галохромия трифенилбромметана. Стора (Structure et halochromie du bromure de triphénylméthyle. Stora Cécile), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 19, 1626—1629 (франц.)

Продолжая изучение структуры кристаллов трифенилбромметана (I) (РЖХим, 1954, 28503, 37373), автор использовал метод проб и ошибок, построение проекций (в том числе обобщенных), разностные ряды, сечения и т. д., причем применялись фотосумматор Эллера (РЖХим, 1956, 65434) и электронные машины. Дается описание особенностей структуры. Координаты атомов и межатомные расстояния не приводятся. Полученные данные показывают, что для кристаллов I применима теория Байера — Румпфа, объясняющая образование окрашенных солей трифенилметанкарбинолом с сильными к-тами. П. Зоркий

35213. Кристаллическая структура триклинной формы *пара*-дихлорбензола. Усти, Кластр (Structure cristalline de la forme triclinique du paradichlorobenzène. Housty J., Clastre J.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 11, 695—698 (франц.; рез. англ.)

Рентгенографически (камера Брегга, ретиграф, λCu-K_{α} и λMo-K_{α}) изучены кристаллы трикл. модификации *п*-дихлорбензола, получавшиеся из смеси бензола, толуола и ксилола. Параметры решетки: *a* 7,32, *b* 5,95, *c* 3,98, α 93°10′. β 113°35′, γ 93°30′, ρ (эксп.) 1,46, ρ (выч.) 1,53, *Z* = 1, ф. гр. *P1*. Вводилась поправка на вторичную экстинкцию, поглощение не учитывалось. Построены проекции *P*(*uv*0) и *P*(*u*0*w*), расшифровка которых производилась с помощью метода наложений (Clastre J., Gay R., Bull. Soc. franç. minéral. et crystallogr., 1950, 73, 202). Полученная в результате модель структуры уточнялась с помощью разностных рядов. Синтезы Фурье и разностные синтезы осуществлялись с помощью фотосумматора Эллера; *R* = 0,06. Координаты атомов (определены с точностью ± 0,01 А): Cl *x* 0,671, *y* 0,305, *z* 0,036; $C_{(1)}$ 0,857, 0,132, 0,010; $C_{(2)}$ 0,051,

0,208, 0,185; $C_{(3)}$ 0,200, 0,070, 0,160. Температурные факторы атомов $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$, по мнению авторов, изотропны, атомов Cl и $C_{(1)}$ — сильно анизотропны. Бензольный цикл не является плоским; атомы C отклоняются от средней плоскости цикла на 0,04 А. Межмолекулярные расстояния: Cl — Cl 3,46 А, Cl — C 3,78. Рассмотрена связь между структурами трикл. и монокл. (Croatto U. и др., Acta crystallogr., 1952, 5, 825) модификаций.

П. Зоркий

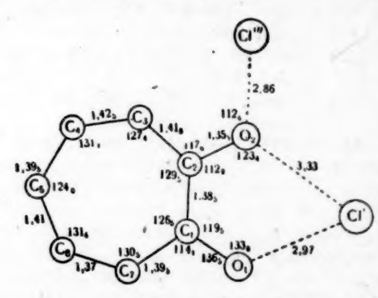
35214. **Уточнение кристаллической и молекулярной структуры аценафтена. Эрлик** (A refinement of the crystal and molecular structure of acenaphthene. Ehrlich H. W. W.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 11, 699—705 (англ.)

При уточнении кристаллич. структуры аценафтена использовалась структура, предложенная ранее (Китайгородский А. И., Ж. физ. химии, 1949, **23**, 1036). Координаты атомов C определены по проекциям $\rho(xy0)$, $\rho(x0z)$ и $\rho(0yz)$. Положение атомов H найдено по разностному синтезу (проекция на плоскость 001). При последовательном уточнении вводились поправки на экстинкцию и анизотропию тепловых колебаний. Структура состоит из плоских кристаллографически неэквивалентных молекул *A* и *B*. Молекула *A* лежит в плоскости $z = 0$; *B* наклонена к *A* на 61,5°. При незначительном изменении, по сравнению с ранее опубликованными работами, длин связей установлена сильная деформация валентных углов (4°).

В. Воронцова

35215. **Уточнение кристаллической структуры хлоргидрата трополона. Сасада, Нитта** (A refinement of the crystal structure of tropolone hydrochloride. Sasada Yoshio, Nitta Isamu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 1, 62—68 (англ.)

Приведены уточненные значения параметров решетки хлоргидрата трополона $C_7H_5O(OH)HCl$ (РЖХим, 1954, 49430): *a* 4,71, *b* 18,01, *c* 8,56 А, β 98,2°, ρ(изм.) 1,43, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/c$. Уточнение координат атомов производилось по разностным синтезам с учетом анизотропии тепловых колебаний ионов Cl. Вычислены стандартные отклонения для длин связей C—C (0,023 А) и C—O (0,018 А) и для валентных углов (1,4°). Некоторое отклонение от плоскостного строения в трополоновом кольце объясняется влиянием кристаллич. поля. Очень близкие значения длин связей C—O 1,355 и 1,365 А, указывающие на их почти полное подобие, объясняются с точки зрения теории резонанса. Короткие расстояния O—Cl 2,97 и 2,87 А



обусловлены образованием водородных связей OH...Cl, что подтверждается проекцией разностного синтеза, на которой атомы H находятся на линии, соединяющей O и Cl.

В. Пахомов

35216. **Полиморфизм и разложение хлорида холина под действием излучения. Коллин** (Polymorphism and radiation decomposition of choline chloride. Collin Robert L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 22, 6086 (англ.)

Показано, что под действием рентгеновского излучения при т-ре 73—78° происходит фазовое превращение хлорида холина. При этом ромбич. модификация (Senko M. E., U. S. Atomic Energy Comm. UCRL-3521, 1956) переходит в высокотемпературную куб. гранецентрир. модификацию с *a* 9,5А, $Z = 4$. Направление [110] куб. кристалла совпадает с направлением [001] ромбич. кристалла. Так как симметрия иона холина ниже симметрии 4-кратного положения куб. кристалла, высокотемпературная фаза является неупорядоченной.

Е. Шугам

35217. **Хлоргидрат иохимбина. Берли, Браун** (Yohimbine hydrochloride. Burley Gordon, Brown George M.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 1, 154 (англ.)

Определены параметры решетки ромбич. кристаллов $C_{21}H_{26}O_3N_2 \cdot HCl$: *a* 11,59, *b* 24,97, *c* 6,99 А, ρ 1,28₄, $Z = 4$, ф. гр. $P\ 2_12_12$. Показатели преломления: n_g 1,69, n_m 1,61, n_p 1,57.

Э. Г.

35218. **К кристаллографии альстонидина. Кемп, Роз** (A note on the crystallography of alstonidine. Camp Ann van, Rose Harry A.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 8, 509—510 (англ.)

Рентгенографически (методами порошка и вращения монокристалла) исследован алкалоид альстонидин (РЖХимБх, 1958, 10076). Параметры решетки: *a* 17,64, *b* 21,40, *c* 5,20 А, ρ (изм.) 1,288, ρ (рент.) 1,289, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1\ 2_1\ 2_1$; оптич. данные: $n_p = 1{,}590$, $n_m = 1{,}688$, $n_g = 1{,}692$, $2V = (-)\ 32°$. Приведены значения *I* и *d* порошкограммы.

В. Глазков

35219. **Структурные изменения в парафиновых восках при старении. Чанди, Бхавалкар** (Structural changes in paraffin wax on ageing. Chandy K. C., Bhawalkar D. R.), Current Sci., 1957, 26, № 10, 317—318 (англ.)

Сняты рентгенограммы свежезатвердевших парафиновых восков (т. пл. 59°) и прослежено рентгенографически их старение в течение нескольких недель. На порошкограммах обнаружена линия с *d* в 39,69 А, соответствующая *н*-$C_{29}H_{60}$ и указывающая на его преобладание в воске. На рентгенограммах на прохождение найдены линии (110) и (200). На образцах свежезатвердевших эти кольца непрерывны, после 18 дней

старения они становятся прерывистыми. Эти изменения сопровождаются возрастанием твердости и хрупкости. О. Г.

35220. Рентгенографическое изучение влияния воды на структуру различных крахмалов. Легран, Йованович (Étude radiocristallographique de l'influence de l'eau sur la structure de divers amidons. Legrand Charles, Yovanovitch Olga, m-me), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 18, 1553—1556 (франц.)

Изучено изменение порошкограмм (ПГ) крахмалов (К) различного происхождения в ходе их постепенной дегидратации. Использовался метод ионизационного спектрометра, что позволило сильно сократить экспозицию. ПГ К из маиса (I), маниоки (II), риса и пшеницы, отнесенных к группе А, не меняются при дегидратации вплоть до очень малого содержания воды, в отличие от ПГ К из картофеля (III) и маранты (IV), отнесенных к группе В. ПГ I и II идентичны, ПГ III и IV очень сходны. Автор считает причисление К из II и IV к группе С (Katz J. R., Z. Phys. Chem., 1930, A150, 37) неверным. Из полученных данных сделан вывод об упорядочивающей роли молекул H_2O в кристаллах К. П. Зоркий

35221. Изучение строения кристаллов методом электронной дифракции. Нагакура, Нихон буцури гаккайси, Proc. Phys. Soc., Japan, 1957, **12**, № 7, 309—310 (японск.)

Обзор. Библ. 12 назв.

35222. Определение положения водорода в кубическом льде с помощью дифракции электронов. Хондзё, Симаока (Determination of hydrogen position in cubic ice by electron diffraction. Honjo Goro, Shimaoka Kohji), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 11, 710—711 (англ.)

Продолжая структурное исследование куб. льда (РЖХим, 1957, 25876), авторы изучили электронографически неупорядоченный поликристаллич. образец, полученный при конденсации паров воды при —150° на коллодиевой пленке. Для фотографирования дифракционной картины использовалась ранее описанная камера (РЖХим, 1958, 28537). Интенсивности колец I определялись фотометрически (Karle J. L., Karle J., J. Chem. Phys., 1949, **17**, 1052; 1950, **18**, 963). Из сравнения величин I при —120 и —190° определена дебаевская т-ра 200±15° К. Сопоставление значений I(эксп.) со значениями I, вычисленными на основании ранее предложенных моделей (Barnes W. H., Proc. Roy. Soc. Lond., 1929, A125, 670; Pauling L., J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 2680), указывало на предпочтительность модели Паулинга. Последнее подтверждено также построением синтезов Фурье и разностных синтезов (вычитался вклад в рассеяние атомов O). Расстояние O — H равно 0,97 A. Структура с более низкой симметрией, аналогичная предложенной для гексагон. льда (Bernal J. D., Fowler R. H., J. Chem. Phys., 1933, **1**, 515; РЖХим, 1956, 35093), должна была бы давать сверхструктурные рефлексы, которые не наблюдались. П. Зоркий

35223. О структуре окиси Au_3O_2. Шишаков Н. А., Кристаллография, 1957, 2, № 5, 686—688

Электронографически изучена текстура окисла, возникающая на поверхности Au при нагревании в атмосфере O_2 при 500°. Окислу на основании структурных данных автором приписан состав Au_3O_2 (I). I возникает наряду с AuO_6 (РЖХим, 1957, 53768). Параметры гексагон. решетки I: a 5,28, c 6,75 A, ρ (выч.) 6,4. С помощью метода радиального распределения предложена модель структуры, дающая удовлетворительное совпадение эксперим. и вычисленных данных. Кристаллы состоят из гексагон. слоев Au, между которыми располагаются мол. ионы O_2^-. Устойчивость структуры объясняется тем, что слои Au несут положительный заряд, так как связь между Au и O отчасти ионная. Автор считает, что возникновение окислов с гексагон. решеткой при нагревании в атмосфере O_2 является характерным для благородных металлов. П. Зоркий

35224. Электронномикроскопическое исследование оловянных «усов» с применением угольных реплик. Брэдли, Франкс, Раш (Electron microscopy of tin whiskers using carbon replicas. Bradley D. E., Franks J., Rush P. E.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 9, 889—892 (англ.)

С оловянных «усов» (РЖФиз, 1956, 896) в вакууме получена углеродная реплика, которая упрочнялась слоем смолы «бедакрил». После растворения усов в HCl двухслойная пленка подлавливалась на сеточку, промывалась в хлороформе для удаления бедакрила и подтенялась сплавом Au с Pd. Полученные снимки показывают большое разнообразие форм усов. Наиболее часто встречаются усы ленточные или цилиндрические, а также обладающие сечением звездообразной формы. И. Третьяков

35225. Нитевидный рост металлических «усов». Лангер (Trådvaekst af metaller. «Whiskers». Langer E. W.), Ingeniøren, 1958, **67**, № 2, 95—97 (датск.)

35226. 3-й симпозиум Японского общества электронной микроскопии. Денси кэмбикё, Electron-Microscopy, 1956, **5**, № 1, 1—86 (японск.)

Дано изложение 29 докладов, в том числе: Угольные реплики, Фуками (стр. 1—2), диск. (стр. 8); Исследование фазовых изменений тонких металлич. пленок при нагревании, Такахаси, Михама (11—12), диск. (23); Дислокация и рост микроскопич. кристаллов органич. соединений в дисперсной системе, Миватари, Уэда (13—14), диск. (23—24); Форма и рост кристаллов высокодисперсных порошков окислов, образующихся при пиролизе твердых солей, Ивасе, Таката (14—15), диск. (24); Кристаллы сульфатов, выросшие на поверхностях стали и Zn, Хасимото (15—17), диск. (24—25); Исследование роста кристаллов с помощью электронного микроскопа при низких т-рах, Хондзё, Китамура, Михама (20—22), диск, (25—26); Свойства частиц W-порошка, Уэда (51—53), диск. (58—59); О связи между формой микроскопич. частиц окиси железа и их окраской, Ивасе, Такада (53—54), диск. (59—60); Изучение частиц сажи с помощью рентгеновских лучей, рассеянных под малыми углами, и в электронном микроскопе, Акамацу, Такахаси, Курода (54—56), диск. (60—61); Предварительное сообщение о методах градуировки электронного микроскопа и о наблюдениях при малых увеличениях, Ито, Сихои (72—73), диск. (85—86); Наблюдения в электронном микроскопе при обычных увеличениях, Ватанабе, Кусида, Такахаси, Ивата (73—76), диск. (85—86); Наблюдения в электронном микроскопе при больших увеличениях, Морито, Комота (76—79), диск. (85—86); Пример микроизмерения методом реплик, Акаси, Масуда, Когава (79—82), диск. (85—86); Об аномальном загрязнении электронного микроскопа окисью магния, Ноакэ, Хирота, Мидзусима (82—84), диск. (85—86). А. Ш.

35227. Поверхностная миграция в электрическом поле и энергия связи атомов вольфрама. Сокольская И. Л., Изв. АН СССР, Сер. физ., 1956, **20**, № 10, 1151—1152. Дискус. 1152

Предложен механизм перестройки сглаженного W-эмиттера электронного проектора под влиянием нагревания в присутствии электрич. поля. Экспериментально найденная энергия активации процесса совпадает с теоретич. величиной, равной 1,6 *эв/атом*. И. Третьяков

35228. Диффузия Zn в ZnO. Робертс, Уилер (Diffusion of zinc in zinc oxide. Roberts J. P.,

Wheeler C.), Philos. Mag., 1957, 2, № 17, 708—710 (англ.)

Методом определения остаточной γ-активности *A* образца на различных глубинах *x* исследована диффузия Zn^{65} в спеченной ZnO (плотность 93%, размер зерна $10-10^{3}$ μ) при 800—1300° в атмосфере O_2 или Ar. Постоянство $\partial \lg A/\partial x$ указывает на преимущественную диффузию по границам зерен, что подтверждено авторадиограммами образцов. Оценено, что при давлении O_2 $p=1$ *атм* $D^{1/2}/\delta D' = 10^{4\mp2} \exp[(+24\pm12)/RT]$ $см^{-2}сек^{1/2}$, где *D* и *D'* — коэфф. диффузии в объеме и по границам зерен, δ — толщина граничного слоя ($5\cdot10^{-8}$ *см*); $D\approx10^{-1} \exp(-89/RT)$ $см^2 сек^{-1}$; $D' = 10^{3\pm2} \exp[(-69\pm12)/RT]$ $см^2 сек^{-1}$. При *p* Ar = 1 *атм* $D^{1/2}/\delta D'$ на один порядок меньше, чем при $p\ O_2 = 1$ *атм*. Стехиометрич. избыток Zn в ZnO, спеченной при 1300°, изменяется от $3\cdot10^{-6}$ мол. доли при $p\ O_2 = 1$ *атм* до $2\cdot10^{-5}$ мол. доли при *p* Ar = 1 *атм*. По-видимому, *D* уменьшается с ростом конц-ии избыточного Zn. Результаты согласуются с моделью, в которой избыток Zn находится в междоузлиях ZnO. А. Хейнман

35229. **О некоторой физико-химической рабочей гипотезе при применении зонной теории к органическим кристаллам. Гуминский** (O pewnej fizykochemicznej hipotezie roboczej w stosowaniu teorii pasmowej do kryształów organicznych. Gumiński Kazimierz), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 255—263 (польск.; рез. англ.)

Обсуждается возможность рассматривать органич. кристаллы как аналог полупроводников.

Резюме автора

35230. **Химическая связь в полупроводниках. Элементы групп VB—VIIB и соединения, образованные ими. Мозер, Пирсон** (The chemical bond in semiconductors. (The Group VB to VIIB elements and compounds formed between them) Mooser E., Pearson W. B.), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 12A, 1369—1376. Discuss., 1376 (англ.)

На основе введенного в предыдущих работах авторов (РЖХим, 1957, 7312, 36960), понятия о полупроводниковой связи обсуждаются полупроводниковые свойства элементов VB—VIIB и их соединений с точки зрения теории Паулинга (Pauling L., Proc. Roy. Soc., 1949, A196, 343). По мнению авторов в Se и Te, кроме обычной дырочной зоны, имеется дополнительная зона с низкой плотностью состояний, перекрывающая дырочную зону и запрещенную зону. Это предположение позволяет объяснить дырочный знак электропроводности вне зависимости от сорта примесей, независимость конц-ии дырок в Se от т-ры, падение электропроводности Se при увеличении числа дефектов в решетке и т. д. Э. Рашба

35231. **Радиационные искажения соединений III—V групп. Гонсер, Оккерсе** (Radiation damage experiments in III—V-compounds. Gonser U., Okkerse B.), Phys. Rev., 1957, 105, № 2, 757—759 (англ.)

Монокристаллы GaSb (2 образца) и InSb, ориентированные плоскостью (100) перпендикулярно к пучку дейтронов, облучались дейтронами 12 *Мэв* до общей дозы $2\cdot10^{17}$ *дейтрон/см*^{2}. Благодаря контакту с Al-стержнем, погруженным в жидкий N_2, т-ра образцов при облучении не поднималась выше —130°. После облучения отмечено резкое повышение электрич. сопротивления образцов и увеличение параметров кристаллич. решетки на ~0,1%. Наиболее сильное изменение параметра решетки наблюдается в центре облучавшейся части монокристалла. Для объяснения наблюденных явлений авторы полагают, что при поглощении энергии дейтронов внутри кристалла образуются расплавленные зоны, в которых застывает аморфное в-во, обладающее повышенными электрич. сопротивлением и плотностью. Р. Г.

35232. **Исследование спектров поглощения, отражения и излучения очень тонких пленок CuBr при 4,2° К. Никитин, Рейсс** (Étude des spectres d'absorption, de réflexion et d'émission d'une lame très mince de CuBr à 4,2° K. Nikitine Serge, Reiss René), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 1, 52—54 (франц.)

При 4,2 и 77° К изучены спектры поглощения и люминесценции пленки CuBr толщиной ~0,4 μ, полученной сублимацией в вакууме. В противоположность большинству солей линии поглощения селективного отражения и излучения CuBr при понижении т-ры от 77 до 4,2° К смещаются на ~10A в длинноволновую сторону. Некоторые линии поглощения приписаны переходам на экситонные уровни, другие — на поверхностные уровни. А. Хейнман

35233. **Исследование оптического механизма явления сложной структуры в спектре поглощения тонких металлических слоев. Кириллов Е. А., Нечаева Т. А.**, Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956, Одесса, 1957, 145

35234. **О спектрах свечения, активированных таллием NH_4Cl и NH_4Br. Паэ А. Я.**, Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, 1957, № 6, 169—177 (рез. англ.)

Исследована зависимость спектра излучения порошкообразных фосфоров NH_4Cl-Tl и NH_4Br-Tl от конц-ии активатора, т-ры, кристаллич. структуры основного в-ва и от длины волны возбуждающего излучения. Резюме автора

35235. **Щелочногалоидные фосфоры, активированные индием. Лущик Н. Е.**, Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, 1957, № 6, 149—168 (рез. англ.)

Разработана простая методика изготовления щелочногалоидных фосфоров, активированных индием. Исследованы спектры поглощения, возбуждения и излучения NaCl-In, KCl-In, KBr-In, KJ-In, а также термич. высвечивание и оптич. вспышка в KCl-In.

Резюме автора

35236. **Обзор статей по люминесценции за 1955—1956 гг. Фонда** (Review of articles on luminescence for 1955—1956. Fonda Gorton R.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 8, 524—530 (англ.) Обзор. Библ. 156 назв.

35237. **Исправление к статье: Осима, Хаякава, Нагано, Нагуса «Спектр люминесценции самария в титанате бария при фазовом переходе».** (Erratum. Oshima Keichi, Hayakawa Sohachiro, Nagano Hiroshi, Nagusa Mahoko), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 2, 384 (англ.) К РЖХим, 1957, 232.

35238. **Спектр и затухание люминесценции NaJ. Ван-Сайвер** (Spectrum and decay of NaI. Van Sciver Wesley), Nucleonics, 1956, 14, № 4, 50—51 (англ.)

35239. **О модели центров люминесценции в щелочногалоидных кристаллофосфорах. Лущик Н. Е., Лущик Ч. Б.**, Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, 1957, № 6, 5—62 (рез. англ.)

Исследованы некоторые закономерности в спектрах поглощения, возбуждения и излучения гомологич. ряда кристаллофосфоров KCl-Ga, KCl-In, KCl-Sn, KCl-Tl, KCl-Pb. Проведено сравнение центров свечения этих фосфоров со свободными ионами Ga^+, In^+, Sn^{2+}, Tl^+, Pb^{2+}. С помощью потенциальных кривых рассмотрены характерные особенности электронноколебательных переходов в примесных центрах, критерии существования люминесценции и отступления от закона Вавилова в кристаллофосфорах. Резюме авторов

35240. **Зависимость выхода люминесценции пластмассовых сцинтилляторов с трифенилпиразолином**

от температуры. **Розман И. М.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 4, 480—487

Исследована зависимость выхода люминесценции *q* сцинтилляторов на основе полистирола (I) с добавкой 10^{-4}—10^{-2} *г/г* 1,3,5-трифенилпиразолина-Δ^2 (II) от т-ры в интервале 100—350° К при возбуждении α-, β-, γ-излучением и Hg-линиями 2537 и 3650—3663 А. Для чистого I *q* при возбуждении λ 2237 А равен 0,09. Зависимость *q* от т-ры для тонких образцов практически совпадает с зависимостью интенсивности свечения *I* от т-ры. Так как температурный ход *I* чистого I один и тот же при возбуждении α-, β-, γ- и УФ-лучами, то сделан вывод об одинаковой температурной зависимости *q* радио- и фотолюминесценции I. При всех видах возбуждения температурная зависимость *q* составного сцинтиллятора I + II уменьшается с ростом конц-ии II, что приписано безызлучательной миграции энергии возбуждения от I к II. А. Хейнман

35241. **Люминесценция трехвалетного урана. Галкин Л. Н., Феофилов П. П.,** Докл. АН СССР, 1957, 114, № 4, 745—747

Обнаружена интенсивная люминесценция искусств. монокристаллов CaF_2, SrF_2 и BaF_2, содержащих ~ 0,1—0,3% U и выращенных в восстановительных условиях. Фосфóры окрашены в красный (CaF_2-U), оранжево-красный (SrF_2-U) или оранжевый (BaF_2-U) цвета. Спектры поглощения всех фосфоров при 20° состоят из ряда полос в УФ-, видимой и ИК-областях. Число и форма полос одинаковы для всех фосфоров. При т-ре жидкого воздуха в спектрах появляется большое число весьма узких линий. Спектры люминесценции всех фосфоров при 20° состоят из нескольких (4—5) полос, расположенных в одной и той же области 2,1—2,5 μ, но отличающихся деталями структуры. Спектры поглощения и люминесценции приписаны запрещенным переходам в пределах оболочки 5*f* ионов U^{3+}. Устойчивость ионов U^{3+} в решетке фторидов приписана стабилизации валентности этих ионов при изоморфном замещении ими ионов Ca, Ba и Sr. А. Хейнман

35242. **Полиморфный переход в фосфорах на основе йодистого аммония, активированных таллием и оловом. Кирс Я. Я.,** Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, 1957, № 6, 178—192 (рез. англ.)

Методом всестороннего сжатия исследована зависимость спектров излучения фосфоров NH_4J-Sn и NH_4J-Tl от кристаллич. структуры основания. Полиморфный переход от решетки типа NaCl к решетке типа CsCl приводит к исчезновению свечения фосфора NH_4J-Sn и коротковолновой полосы излучения фосфора NH_4J-Tl. Обнаружена задержка вызываемого давлением полиморфного превращения этих фосфоров. Резюме автора

35243. **К вопросу о миграции энергии в щелочно-галоидных кристаллофосфорах. Лущик Ч. Б., Лущик Н. Е., Лийдья Г. Г., Тейсс Л. А.,** Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭстССР, 1957, № 6, 63—81 (рез. англ.)

Экспериментально изучено возбужденное поглощение рентгенизованных фосфоров на основе NaCl, KCl, KBr, активированных Cd, In, Tl, Ag, Cu, Mn, Pb, а также взаимодействие экситонов с одновалентными и двухвалентными примесями. С учетом полученных результатов рассмотрены 2 основных механизма (дырочный и экситонный) миграции энергии в кристаллах галогенидов щел. металлов. Резюме авторов

35244. **Электрические, оптические и упругие свойства кристаллов типа алмаза. II. Колебания решетки с учетом дипольных моментов атомов. Машкевич В. С.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 32, № 4, 866—873 (рез. англ.)

Часть I см. РЖФиз, 1957, 30703.

35245. **Искусственные анизотропные диэлектрики. I. II. III. Хижняк Н. А.,** Ж. техн. физики, 1957, 27, № 9, 2006—2013; 2014—2026; 2027—2037

I. Исследуются анизотропные свойства искусств. диэлектрика, образованного правильной решеткой рассеивающих центров произвольной геометрич. формы. Предложен новый метод исследования таких диэлектриков, позволяющий получить общие выражения для тензоров диэлектрич. и магнитных проницаемостей и изучить большое число различных конкретных систем.

II. Получены выражения для тензоров диэлектрич. и магнитных проницаемостей искусств. диэлектрика, образованного правильными решетками сферич. частиц. Рассмотрены тетрагон., ортогон., гексагон. и монокл. решетки. Обсуждается случай, когда частота поля совпадает с собственной частотой диэлектрич. частиц.

III. Получены выражения для тензоров диэлектрич. и магнитных проницаемостей искусств. диэлектрика, образованного правильной решеткой эллипсоидальных частиц, при произвольной ориентации этих частиц относительно пространственной решетки. Подробно обсуждается случай, когда частицы имеют вид эллипсоидов вращения. Оценивается роль мультипольного взаимодействия. Резюме автора

35246. **Сверхпроводимость. Маттайас** (Superconductivity. Matthias B. T.), Scient. Amer., 1957, 197, № 5, 92—94, 96, 98, 100, 103 (англ.)

Обзор.

35247. **Магний-ванадиевые шпинели, обладающие свойствами полупроводников с двойной валентностью. Рёйтер, Зиверт** (Magnesium-Vanadin-Spinelle mit Valenzhalbleitereigenschaften. Reuter Bertold, Siewert Johannes), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 16, 440—441 (нем.)

Исследована зависимость электропроводности σ от состава во всем непрерывном ряду смешанных кристаллов, образуемых шпинелями MgV_2O_4 (структура нормальной шпинели, *a* 8,400 А) и Mg_2VO_4 (структура обратной шпинели, *a* 8,376 А). Смешанные кристаллы получаются нагреванием смеси компонентов в вакууме при 1000—1100°. При соотношении конц-ий $V^{3+} : V^{4+} = 6{,}13 : 1$ наблюдается острый максимум, в котором σ на 3 порядка больше σ каждой из шпинелей. Авторы объясняют это тем, что в октаэдрич. пустотах смешанных кристаллов одновременно находятся ионы V^{3+}, V^{4+} и Mg^{2+} и в результате обмена валентностями (электронами) между V^{3+} и V^{4+} создаются полупроводниковые свойства. Отклонение отношений $V^{3+} : V^{4+}$ в максимуме от теоретического (1 : 1) приписано тормозящему действию Mg^{2+} на обмен электронами между V^{3+} и V^{4+}. А. Хейнман

35248. **Кристаллохимия сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 2, 275—285

Сегнето- и антисегнетоэлектрики состава ABO_3 (A и B — катионы) со структурой перовскита имеют рыхлые структуры с существенно ионными связями. В ячейках сегнетоэлектриков $BaTiO_3$ и $KNbO_3$ «свободно» катионам типа B. В ячейках сегнетоэлектриков $KTaO_3$ (при низких т-рах) и $PbTiO_3$ и антисегнетоэлектриков $PbHfO_3$, $PbZrO_3$, $NaNbO_3$, $NaTaO_3$, $CeAlO_3$ и $CeCrO_3$ свободно катионам типа A. Катионы, которым свободно в ячейке, являются сегнетоактивными. Смещения сегнетоактивных катионов A и B могут происходить вдоль осей 2-го, 3-го и 4-го порядков и вызывать соответственно монокл., ромбоэдрич. и тетрагон. искажения ячеек. Для определения «свободы» катиона большей частью пригоден критерий $t = (R_{A(\text{к.ч.}12)} + R_0)/\sqrt{2}\,(R_B + R_0)$, где R_A, R_B и R_0 —

табличные значения радиусов ионов A, B и O^{2-} (R_A приведен к к. ч. 12). При $t > 1$ свободно катиону B, при $t < 1$ — катиону A. Для сегнетоэлектриков наблюдаются значения $t > 1$ и $t < 1$, для антисегнетоэлектриков всегда $t < 1$ и ячейки обнаруживают моноклинное искажение. В случае $PbTiO_3$ этот критерий не применим. А. Хейнман

35249. **Исследование антисегнетоэлектрических свойств некоторых твердых растворов, содержащих цирконат свинца. Крайник Н. Н.,** Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 3, 411—422

Синтезированы образцы различного состава в ряде систем на основе $PbZrO_3$ (I) и изучены зависимости диэлектрич. проницаемости, tgδ и относительного удлинения от т-ры, а также поляризации от напряженности электрич. поля. В системах I — «$PbThO_3$» (в кавычки взяты соединения, существование которых не доказано), I — «$ZnZrO_3$», а также I — «$CdZrO_3$», синтезированной из предварительно обожженного I, твердые р-ры не образуются. В системе I — «$MgZrO_3$», а также I — «$CdZrO_3$», синтезированной из окислов и карбонатов, твердые р-ры образуются при очень малом содержании «$MgZrO_3$» и «$CdZrO_3$». В системах I — $CaZrO_3$ (<8 мол.%), I — «$PbCeO_3$» и I — «$CdZrO_3$» наблюдаются 2 фазовых перехода, а в системе I — $CaZrO_3$ (>8 мол.%) — 3 перехода. Дано качеств. объяснение изменения относительной стабильности сегнетоэлектрич. и антисегнетоэлектрич. состояний в твердых р-рах на основе I с точки зрения электростатич. энергии решетки. А. Хейнман

35250. **Диамагнитная восприимчивость окиси цинка. Мацунага** (Diamagnetic susceptibility of zinc oxide. Matsunaga Yoshio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 6, 677—678 (англ.)

На специально приготовленных образцах ZnO без примесей и с примесями Al_2O_3, Ga_2O_3, Li_2O, Ag_2O, $ZnCl_2$, подвергнутых различной термообработке, исследована зависимость диамагнитной восприимчивости от рода примесей и конц-ии дефектов кристаллич. решетки. Магнитная восприимчивость измерена с помощью весов Гуи. Полученные значения восприимчивости различных образцов колеблются в пределах от $-0{,}325 \cdot 10^{-6}$ до $-0{,}336 \cdot 10^{-6}$. Результаты измерений показывают, что как термообработка, так и тип примеси, т. е. род и конц-ия дефектов кристаллич. решетки, не оказывают заметного влияния на величину диамагнитной восприимчивости ZnO, хотя, как известно, диамагнитные восприимчивости сульфидов Zn и Cd зависят от указанных факторов. А. Пахомов

35251. **Магнитные восприимчивости некоторых диамагнитных сплавов: первичных твердых растворов цинка, галлия, германия и мышьяка в меди. Генри, Роджерс** (The magnetic susceptibilities of some diamagnetic alloys: the primary solid solutions of zinc, gallium, germanium and arsenic in copper. Henry W. G., Rogers J. L.), Philos. Mag., 1956, 1, № 3, 237—252 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 9496.

35252. **Электронная структура и диамагнетизм многовалентных металлов. 3. Графит. 4. Сплавы висмута. Масэ,** Буссэйрон, 1956, № 98, 101—130; № 102, 32—60 (японск.)

35253. **Парамагнетизм и распределение электронов в интерметаллических соединениях $CrAl_4$, Co_2Al_5 и Co_4Al_{13}. Фоэкс, Вухер** (Paramagnétisme et répartition des électrons dans les composés définis $CrAl_4$, Co_2Al_5 et Co_4Al_{13}. Foex Gabriel, Wucher Jules), J. phys. et radium, 1956, 17, № 5, 454—455 (франц.)

См. РЖФиз, 1957, 9497.

35254. **Магнитные свойства иттриевого феррита $5Fe_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$ типа граната. Алеонар, Барбье, Потне** (Propriétés magnétiques du ferrite d'yttrium $5Fe_2O_3 \cdot 3Y_2O_3$ du type grenat. Aléonard Roland, Barbier Jean-Claude, Pauthenet René), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 21, 2531—2533 (франц.)

См. РЖФиз, 1957, 9555.

35255. **Упорядочение и антиферромагнетизм в ферритах. Андерсон** (Ordering and antiferromagnetism in ferrites. Anderson P. W.), Phys. Rev., 1956, 102, № 4, 1008—1013 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 6868.

35256. **Парамагнитный резонанс примесей в NaF. Блини, Хейс** (Paramagnetic resonance of impurities in NaF. Bleaney B., Hayes W.), Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 6, 626—628 (англ.)

Изучен спектр парамагнитного резонанса на монокристаллах NaF, подвергавшихся различным видам облучения. На необлученных кристаллах при 4° K наблюдается 1 изотропная линия с шириной ~50 *э* и *g*-фактором 4,28 ± 0,06. Интенсивность линии соответствует наличию в образце $3 \cdot 10^{14}$ парамагнитных центров. После 70 *Мрентген* γ-излучения ядер Co^{60} при 40° C или после рентгенизации излучением в 150 *кв* на кристаллах обнаруживается линия с четко разрешенной (при 20° K) структурой, обусловленной, по-видимому, магнитными взаимодействиями парамагнитных центров со спинами соседних ядер F^{19}. На кристаллах, подвергавшихся облучению потоком электронов с энергией 1 *Мэв* и интенсивностью 5 *μa*, возникает слабая линия с $g = 1{,}998 \pm 0{,}002$ и структурой от ядер F. Облучение потоком нейтронов ($1{,}4 \cdot 10^{16}$ $см^{-2}$) вызывает окрашивание кристаллов в розовый цвет, но линии с разрешенной структурой не возникают. При нагревании до 140° C в течение 48 час. исчезают как резонансные линии со структурой, так и окраска кристаллов; при повторном облучении линии возникают снова. Судя по значению *g*-фактора, линия с $g \approx 4$ может быть обусловлена ионами Co^{2+} или Fe^{+}, а линии с $g = 1{,}998$, возможно, ионами Cr^{+}. Присутствие в кристалле примеси этих ионов обнаружено и спектроскопически. К. Валиев

35257. **Резонансное поглощение в ферритах. Окамура** (Resonance absorption in ferrites. Okamura Tosihiko), Sci. Repts Res. Insts Tôhoku Univ., 1954, A6, № 1, 89—108 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 14699.

35258. **Магнитное резонансное поглощение, вызванное добавлением в галогениды щелочных металлов парамагнитных примесей. Абе, Нагано; Нагуса, Осима** (Magnetic resonance absorption caused by additional paramagnetic impurities in alkali halides. Abe Hidetaro, Nagano Hiroshi, Nagusa Mahoko, Oshima Keichi), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 2, 378—379 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 9576.

35259. **Рост монокристаллов металлов из расплава. Ямамото** (Yamamoto Mikio), Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1957, 26, № 7, 300—307 (японск.)

Обзор. Библ. 29 назв.

35260. **Выращивание монокристаллов $NH_4H_2PO_4$ при контролировании pH. Охара, Масуя** (Ohara Gisaku, Masuya Choji), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1343—1346 (японск.)

35261. **Получение синтетической слюды методом плавления электрическим током, проходящим через вещество. Нода, Сумиёси, Вакаяма** (Noda Tokiti, Sumiyoshi Yoshihiro, Wakayama Toshihiko), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1330—1334 (японск.)

Пропуская ток через графитовые электроды сопротивления, погруженные в исходную смесь состава:

1) 0,5 $F_2KMg_3(AlSi_3O_{10})$ + $^1/_6 K_2SiF_6$ или 2) 0,8 $F_2KMg_2(AlSi_3O_{10})$ + 0,05 $KAlSi_3O_{10}$ + 0,15 MgF_2, получали расплав, при охлаждени которого (путем медленного понижения напряжения тока) выпадали кристаллы синтетич. слюды. Рассмотрены оптимальные условия кристаллизации, а также изучено влияние расплава на обкладку печи. Л. Левин

35262. **Опыты по получению синтетической слюды. Сумиёси, Нода** (Sumiyoshi Yoshihiro, Noda Tokiti), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1323—1329 (японск.)

Проведены опыты по получению синтетич. слюды в большой электрич. печи вместимостью в 30 *кг* по методу двойного нагревания при т-рах 1400—1000°. В качестве исходного сырья взята смесь состава 2 (см. пред. реф.). Исследовано влияние характера тигля (графитного и алюмосиликатного) на кристаллизацию. Установлено, что для получения крупных прозрачных кристаллов слюды необходимо соответственно увеличить кристаллизационное пространство. Получены кристаллы слюды величиной 5 × 5 *см*. Л. Левин

35263. **Влияние состава ванны на рост синтетических кристаллов слюды. Мацусита, Исикава** (Matsushita Toru, Ishikawa Tomokuni), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 11, 1317—1323 (японск.)

35264. **Спиральная спайность слюды. Киносита, Накаяма** (Spiral cleavage of mica. Kinosita Koreo, Nakayama Jun), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 10, 1055—1058 (англ.)

Обнаружена пластинка слюды, выколотая по спайности спирально. Спиральная пластинка имела несколько сот *мм* толщины. Описаны результаты детального изучения структуры этого образца с помощью поляризационного микроскопа и рентгеновской съемки. Образование этого необычайно толстого ростового слоя объяснено воздействием внешней силы на растущий кристалл. Н. Шефталь

35265. **Изучение примесей в синтетических кристаллах корунда. Имаи** (Imai Takuya), Кобуцугаку дзасси, J. Mineral. Soc. Japan., 1957, 3, № 3, 187—208 (японск.)

35266. **Симметрия кристаллов и адсорбция красителей растущими кристаллами. Часть II. Нитрат калия. III. Нитрат натрия и сульфат аммония. Уэтстон** (Crystal symmetry and the adsorption of dyes by growing crystals. Part II. Potassium nitrate. Part III. Sodium nitrate and ammonium sulphate. Whetstone John), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4284—4289; 4289—4294 (англ.)

II. Обсуждается в свете предложенной автором гипотезы для объяснения влияния красителей на габитус кристаллов (РЖХим, 1957, 50606), пригодность для адсорбции ряда красителей с полярными группами (SO_3Na, OH; и NH_2) на основных с низкими индексами плоскостях кристаллов KNO_3. На основе графич. сопоставления ионной структуры этих плоскостей со структурами молекул исследованных красителей разобраны возможные варианты изменения габитуса кристаллов. Высказано предположение, что благодаря псевдогексагон. симметрии кристаллов адсорбция может сопровождаться возникновением плеохроичных включений красителя, а также должна усиливать тенденцию кристаллов к двойникованию по {110} с образованием тройников. Показано для монокристаллов и для тройников, каким образом конечный облик кристаллов должен определяться плоскостями, участвующими в адсорбции красителя. Исследование плеохроизма кристаллов, модифицированных красителями, показало хорошее согласие эксперим. данных с теоретич. предсказаниями автора.

III. Изучено влияние большого числа красителей на габитус кристаллов $NaNO_3$ (I) и $(NH_4)_2SO_4$ (II). Обнаруженные изменения в габитусе кристаллов, выращенных в присутствии различных красителей, рассмотрены с точки зрения ранее развитых представлений (РЖХим, 1957, 50606). Вследствие тригон. симметрии кристаллов I и особенностей псевдогексагон. структуры кристаллов II, адсорбция красителей на основных плоскостях этих кристаллов не должна приводить к образованию плеохроичных включений красителя, что было подтверждено экспериментально. Ввиду отсутствия плеохроизма идентифицирование адсорбирующих плоскостей проводилось путем исследования степени соответствия между расположением полярных групп в молекуле красителя и положением соответствующих ионов на плоскостях кристаллов. Часть I см. РЖХим, 1957, 71014. Е. Славнова

35267. **Субструктура в монокристаллах металлов. Такаки, Кояма** (Takaki H., Koyama M.), Киндзоку буцури, Metal. Phys., 1957, 3, № 5, 179—188 (японск.)

35268. **Микроскопическое исследование травленых поверхностей германия. Кикути, Дэнда** (A microscope study of etched germanium surfaces. Kikuchi Makoto, Denda Seiichi), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 10, 1127 (англ.)

Приведены микрофотографии фигур растворения, получающихся при травлении граней (111) монокристаллов Ge. Травление производилось р-рами: 1) 100 *см*^{3} 18 н. HNO_3 + 100 *см*^{3} 13 н. HCl + 30 *см*^{3} 30%-ной H_2O_2 и 2) 100 *см*^{3} 18 н. HNO_3 + 100 *см*^{3} 13 н. HCl. Время травления 20 мин. Фигуры травления имеют вид скругленных 3-гранных пирамид со ступенчатыми гранями. Е. Понятовский

35269. **Третичное скольжение в плоскости базиса в кристаллах Zn. Блага** (Tertiäre Basistranslation von Zn-Kristallen. Blaha Friedrich), Acta phys. austriaca, 1956, 10, № 3, 239—241 (нем.)

При исследовании процесса пластич. деформации монокристальной проволоки Zn диам. 100—150 μ и длиной в несколько *см*, полученной по методу Чохральского, обнаружено явление вторичного и третичного скольжения в плоскости базиса в результате двойникования. При этом достигались стократные местные растяжения. Е. Власова

35270. **Ориентированный рост и характеристика полупроводниковых бикристаллов со средними граничными углами. Матаре, Вегенер** (Oriented growth and definition of medium angle semiconductor bicrystals. Mataré H. F., Wegener H. A. R.), Z. Phys., 1957, 148, № 5, 631—645 (англ.)

Описаны физ. и металлургич. операции получения полупроводниковых бикристаллов, а также методы их ориентированного роста с помощью затравочных кристаллов. Точность этих методов обсуждается. Показано, что средний граничный угол (1—25°) может быть достигнут с высокой точностью при использовании подходящей методики. Приводятся микрофотографии структуры границы растущих зерен. Резюме авторов

35271. **Дислокация в механически двойникованных кристаллах кальцита. Райс Г. Б.**, Докл. АН СССР, 1957, 117, № 3, 419—421

35272. **Магнитная аналогия дислокации. Гай, Крисуэлл** (Magnetic analogy of a dislocation. Guy A. G., Criswell L. G.), Metal Progr., 1957, 71, № 6, 82—84 (англ.)

Предложена магнитная модель для иллюстрации дислокаций. Э. Г.

35273. **Реберные формы кристаллов. Сообщение 1. Простые реберные формы низших сингоний. Сообщение 2. Простые реберные формы тетрагональной сингонии. Михеев В. И., Шафрановский И. И.**,

Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1955, № 9, 15—24; в сб.: Кристаллография, вып. 5, М., Металлургиздат, 1956, 37—50

I. Вводится понятие простой реберной формы (РФ) как совокупности равных ребер кристалла, выводимых из одного заданного ребра посредством элементов симметрии. Дается вывод простых РФ, относящихся к кристаллам низших сингоний. Получены 18 простых РФ, представленных графиком и таблицей. А. Я.

II. Продолжая изучение простых РФ, авторы выводят 54 РФ тетрагон. сингонии, для которых приведены рисунки и ортогональные проекции. Предложена система символов. Выведены также 86 разновидностей РФ тетрагон. кристаллов, являющихся аналогами разновидностей простых гранных форм, выведенных ранее (Бокий Г. Б., Тр. лаборатории кристаллографии АН СССР, 1940, вып. 2). Указывается, что иногда РФ проявляются при травлении и могут способствовать определению вида симметрии кристаллов. Приведены примеры халькопирита и апофиллита. П. Зоркий

35274. **О световых фигурах монокристаллов кремния.** Саммондзи (Sammonji M.), Киндзоку буцури, Metal Phys., 1957, 3, № 5, 197—198 (японск.)

35275 К. **Кристаллография и минералогия [Учебное пособие для техникумов). Кецмец Д. И.** Харьков, Металлургиздат, 1957, 152 стр., илл., 4 р. 70 к.

35276 К. **Полупроводники в науке и технике.** Т. I. М.— Л., АН СССР, 1957, 471 стр., илл., 25 руб.

35277 Д. **Рентгенометрическое исследование окислов и гидроокислов железа. Сальдау Э. П.** Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Ленингр. горн ин-т, Л., 1957

35278 Д. **Исследование фотомагнитных эффектов в германии. Быковский Ю. А.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Моск. инж.-физ. ин-т, М., 1957

35279 Д. **Исследование влияний процессов окрашивания и обесцвечивания на электропроводность кристаллов некоторых щелочногалоидных солей. Тарасенко Г. Д.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ростовск. гос. ун-т, Орджоникидзе, 1957

35280 Д. **Изучение неоднородностей пластической деформации металлических монокристаллов. Щукин Е. Д.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1957

См. также: Рентгеногр. исслед. 35374, 35463, 35468, 35481, 35659, 35696, 35850. Электрономикроскопич. исслед. 35607, 35620, 35631; 13194Бх. Магнитный резонанс 35152—35154, 35157. Фазовые превращения 35322, 35372, 35653, 35697. Термодинамика 35329, 35334—35339. Магнитные св-ва 35371. Спектры и др. оптич. св-ва 35097, 35101, 35117, 35141. Рост 35375—35380, 35623. Природа хим. связи 35178, 35294. Приборы и оборудование 35999—36001

ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

35281. **Комбинационные правила для параметров exp — 6 потенциала для неодинаковых молекул. Сривастава, Сривастава** (Combination rules for potential parameters of unlike molecules on exp — six model. Srivastava B. N., Srivastava K. P.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1275—1276 (англ.)

Предлагаются новые приемы расчета параметров exp — 6 потенциала для неодинаковых молекул по параметрам потенциала для одинаковых молекул. В ряде случаев предлагаемые правила дают лучшие результаты, чем другие приемы (РЖХим, 1956, 21871, 28392). А. Алмазов

35282. **Оценка плотности воздуха с помощью весов и двух масс неравной плотности. Ульбрихт** (Die Ermittlung der Luftdichte mit Hilfe einer Waage und zweiter Massen ungleicher Dichte. Ulbricht Hans), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 21, 708—714 (нем.)

Показано, что при измерении плотности воздуха по принципу, основанному на законе Архимеда, погрешность может быть 0,01—10^3 *г/мл.* В. Цукерман

35283. **Содержание насыщенного пара в газе при высоком давлении. Сато,** Коацу гасу кёкайси, J. Soc. High Pressure Gas Ind., 1957, 21, № 1, 2—5 (японск.)

Приводится номограмма, позволяющая определить содержание насыщ. пара H_2O в воздухе при давлениях до 10^3 *атм* и т-рах от —40 до 100°. Обсуждается вопрос о содержании других насыщ. паров в различных газах. В. Цукерман

35284. **Скорость ультразвука и тепловая релаксация в сухом CO_2 при умеренных давлениях. Гендерсон, Песелник** (Ultrasonic velocity and thermal relaxation in dry CO_2 at moderate pressures. Henderson M. C., Peselnick L.), J. Acoust. Soc. America, 1957, 29, № 10, 1074—1080 (англ.)

Измерены скорость и поглощение ультразвука в сухом CO_2 вдоль изотермы 50,8° с помощью акустич. интерферометра типа Хаббард с переменной длиной пути и с самописцем. Измерения произведены при 6 частотах 300—7 *Мгц*, при 0,3—250 *атм*, т. е. до плотностей сжижения. Ясно показано наличие дисперсии скорости, добавляющейся к изменению скорости, обусловленному неидеальностью газа. Где это возможно, были измерены отношения частоты к плотности f/ϱ, при которых с понижением давления наполовину заканчивается переход от V_0^2 к V_∞^2 и при которых имеет место максимум поглощения на длину волны. По этим данным определено время релаксации газа в функции плотности. Оно оказалось обратно пропорциональным плотности вплоть до наибольших достигнутых плотностей (0,8 *г/моль*); это указывает на то, что тройные столкновения не существенны и что кол-во бинарных столкновений, требуемое для возбуждения внутренних вибраций, не зависит от плотности. При 50,8° и при 1 *атм* частота релаксации $^1/_2\pi\tau$ ~26 *кгц* и число столкновений, требумое для возбуждения молекулы, равно 48 500. Избыточное поглощение (сверх классического) остается следствием тепловой релаксации вплоть до плотностей сжижения, и для его объяснения нет необходимости постулировать какой-либо новый механизм. Продолжается работа при больших плотностях и других т-рах. Резюме авторов

35285. **Исследование межмолекулярных сил в многокомпонентных системах. Масико** (Mashiko Yoichiro), Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, 1957, 52, № 5, 157, XVII (японск.; рез. англ.)

35286. **Электрическая прочность и структура жидкости. Льюис** (Electric strength and liquid structure. Lewis T. J.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 4, 503—505 (англ.)

На основе результатов исследований электрич. пробоя в жидкостях (РЖХим, 1956, 60980; 1957, 33821, 43273) показывается, что структура жидкости, т. е. расположение молекул в ней, наряду с прочими факторами обусловливает ее электрич. прочность. Предполагается, что в-ва с длинными молекулами в жидкой фазе могут существовать либо в состоянии, подобном жидко-кристаллическому (низкие т-ры), либо в состоянии, в котором значительны колебания молекул относительно их продольных осей (средние т-ры),

либо в состоянии, в котором молекулы могут вращаться вокруг своих продольных осей (высокие т-ры). Эти состояния разделены т-рами T_1 и T_2. Из приводимых графиков видно, что логарифм напряжения пробоя как функция $1/T$ действительно состоит из 3 почти прямолинейных участков, причем средний участок параллелен оси $1/T$ (исследовались *н*-пентан, *н*-гексан, *н*-гептан, *н*-октан и *н*-декан). Эти же т-ры перехода четко видны на графиках зависимости напряжения пробоя, отнесенного к числу молекул в единице объема, от т-ры. Точки переходов наблюдаются также в поведении плотности, вязкости и теплопроводности исследованных в-в.

В. Цукерман

35287. Теплопроводность и числа Прандтля для неполярных многоатомных газов при высоких температурах. Кнут (Thermal conductivity and Prandtl numbers for nonpolar polyatomic gases at high temperatures. Knuth Eldon L.), Jet Propuls., 1957, **27**, № 12, 1262—1263 (англ.)

Пусть c_p — уд. теплоемкость при постоянном давлении, D — коэф. самодиффузии, $\Pr = c_p\mu/\lambda$ — число Прандтля, $Sc = \mu/\rho D$ — число Шмидта, λ — коэф. теплопроводности, μ — коэф. вязкости, ρ — плотность. Тогда $\lambda/\lambda' = 1 + \Pr' (c_p - c_p')/Sc' c_p$ и $\Pr = \Pr' c_p\lambda'/c_p'\lambda$, где штрихованы величины, описывающие соответствующие свойства одноатомного газа, имеющего тот же мол. вес и те же силовые постоянные межмолекулярного взаимодействия, что и рассматриваемый многоатомный газ. В частности, для неполярного многоатомного газа: $\lambda/\lambda' = 1 + 0{,}88\ (c_p - c_p')/\ c_p'$, $\Pr = 2c_p\lambda'/3c_p'\lambda$. Величины, входящие в написанные ф-лы, табулированы для 15 неполярных газов.

В. Цукерман

35288. Интерферометрическое определение поглощения ультразвука в касторовом масле. Шюле, Гутовский, Каром (Interferometric determination of ultrasonic absorption in castor oil. Schuele D. E., Gutowski F. A., Carome E. F.), J. Acoust. Soc. America, 1957, 29, № 10, 1081—1085 (англ.)

Рассматривается теория ультразвукового интерферометра с отражением от свободной поверхности жидкости. Выводится ф-ла для вычисления интерферометрич. методом коэф. поглощения звука (α). Приводится электрич. схема эксперим. установки и указывается способ выполнения измерений, необходимых для вычисления α(набл.). Описанный метод использован для определения зависимости α(набл.) от т-ры (точность измерения $\pm 0{,}10°$) в интервале от ~ 10 до 47° при частоте 2,98 *Мгц* для касторового масла. В том же интервале т-р методом падающего шарика измерена сдвиговая вязкость и рассчитаны значения коэф. поглощения звука α(класс.), обусловленного ею. Отношение α(набл.)/α(класс.) имеет максимум при т-ре $\sim 40°$. Полученные данные сопоставлены с приведенными в литературе и сделано заключение о пригодности описанного интерферометрич. метода для определения α.

Б. Б. Кудрявцев

35289. Поглощение β-излучения в жидкостях. Абид-Хусейн, Хильми (Absorption of beta particles in liquids. Abid Husain S., Hilmi A. K.), Proc. Phys. Soc., 1957, **A70**, № 12, 902—904 (англ.)

Исследовались спирты: метиловый, этиловый, бутиловый и амиловый, а также толуол, анилин, бензол, нитробензол, четыреххлористый углерод и вода. Установлено, что потери энергии электронов при прохождении через жидкость зависят от $Z^{4/3}/A$: скорость счета как функция $Z^{4/3}A$ представляет собой функцию, одинаковую для всех исследованных жидкостей.

В. Цукерман

35290. Скорость звука в 2,7%-ной смеси He^3—He^4. Лим, Холлис-Халлетт, Гаптилл (The velocity of sound in a 2.7% He^3—He^4 mixture. Lim C. C., Hollis Hallett A. C., Guptill E. W.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 11, 1343—1344 (англ.)

На аппаратуре, аналогичной описанной ранее (РЖХим, 1956, 35131), измерены на частотах 1,7—2,0 *Мгц* скорости звука в смеси He^3—He^4, содержащей 2,7% He^3. От 235 *м/сек* при 1,1° К скорость звука падает до $\sim$ 216 *м/сек* при $\sim$2,1°, а затем возрастает до 220 *м/сек* при 2,4°, причем при $\sim$2,1° производная скорости звука по т-ре претерпевает разрыв и меняет знак.

В. Цукерман

35291. Замечание по поводу линии λ-перехода жидкого He^4. Абэ, Буссейрон кэнкю, 1957, **2**, № 3, 371—373 (японск.)

35292. Вращение жидкого гелия II. Бхагат, Патхрия (Rotation of liquid helium II. Bhagat S. M., Pathria R. K.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 1, 3—7 (англ.)

Авторы исходят из гипотезы Лондона о том, что при вращении полого цилиндра, заполненного He II, последний разбивается на слои, причем внутри k-го слоя «сверхтекучие частицы» обладают моментом $kh/2\pi$ (h — постоянная Планка). В описанных ранее (РЖФиз, 1956, 13119 (I) и РЖХим, 1957, 73816 (II)) экспериментах He II заполняет не вращающийся как целое цилиндрич. сосуд, а кольцевое цилиндрич. пространство с радиусами a и $b < a$, причем в случае I вращается только внешняя, а в случае II — только внутренняя твердая граница. Используя выражение Лондона для радиуса r_k k-го слоя и предполагая, что переход от полого цилиндра к случаю I можно совершить, увеличивая радиус внутреннего цилиндра от 0 до b таким путем, что жидкость в каждом из слоев и во всем кольцевом зазоре деформируется без изменения объема, авторы получают выражение для r_k в случае I и вычисляют толщину слоя $r_{k+1} - r_k$, а также связанную с ней среднюю скорость движения «сверхтекучих частиц» $\bar{v}_k$. Найдено выражение для крит. скорости r_a *, при которой толщина слоя, прилегающего к движущейся стенке, уменьшается до Λ. Окончательные результаты хорошо согласуются с наблюдениями.

Р. Ченцов

35293. Анализ паракристаллической решетки методом сверток. Хоземан, Шокнехт (Entfaltung parakristalliner Gitter. Hosemann R., Schoknecht G.), Kolloid-Z., 1957, **152**, № 1, 45—49 (нем.)

Одним из авторов (Hosemann, Z. Phys., 1950, **128**, № 1, 465) предложена теория «паракристаллов», представляющих собой образования, в которых сохранена (в топологич. смысле) кристаллич. структура, однако ячейки уже не тождественны, а искажены. Поскольку «паракристалл» представляет собой образование, промежуточное между истинным кристаллом, обладающим дальним порядком, и жидкостью, считается, что многие полимеры и аморфные в-ва (рентгенограммы которых сохраняют признаки как кристаллов, так и жидкостей) следует представлять в виде конгломерата паракристаллов. Исследование структуры полимера сводится с этой точки зрения к определению статистики искажений решетки в паракристаллах (статистика межатомных расстояний между соседними атомами). Это определение по рентгенографич. данным можно производить методом сверток, теория которого была дана ранее (РЖХим, 1957, 65544). Авторами произведена эксперим. проверка этого метода при помощи исследования оптич. дифракции на искусств. двумерных моделях паракристалла. Получено качеств. подтверждение правильности теории метода.

Р. А. Ченцов

35294. Эксперимент и теория химической связи в паракристаллах. Хоземан (Experimente und Theorie

zur chemischen Bindung in Parakristallen. Hosemann R.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 8, 1008—1010 (нем.)

Теория интерференции в паракристаллах связывает теорию кристаллов и теорию непрерывной жидкости. Предполагается, что, исследуя надлежащим образом приготовленные образцы на аппаратуре, дающей достаточную точность, можно с помощью этой теории получить существенную информацию о межатомных векторах и тензорах колебаний межатомных векторов. Из резюме автора

35295. **Релаксация напряжений в закаленных стеклах. Бартенев Г. М., Лиознянская С. Г.,** Ж. техн. физ., 1957, **27**, № 12, 2738—2743

Исследовалась релаксация напряжений в закаленных стеклах в зависимости от т-ры и продолжительности нагревания, а также величины исходных напряжений. Результаты описываются ур-нием $\sigma/\sigma_0 = 1 - A\lg t$, где σ_0 — начальное напряжение, σ — напряжение в момент времени t; значения константы A для различной степени закалки представлены графически для интервала 200—450°. Эта ф-ла неприменима при $t \to 0$ и при $t \to \infty$. Нижней границей можно считать время, равное 1 мин., а верхней — время, в течение которого напряжения уменьшаются на $\geqslant 50\%$ первоначальной величины. В. Цукерман

35296. **Измерение характеристик отражения стекла с использованием поляризованного света. Танака** (Tanaka Shun-ichi), Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1957, **26**, № 3, 85—91 (японск.; рез. англ.)

По описанной ранее методике исследовались характеристики отражения стекол, отшлифованных порошками алунда размером 100—1000 меш. При не очень малых неровностях поверхности и не слишком больших углах падения и отражения зеркальная компонента в отраженном свете подчиняется ур-нию Френеля. Для поверхности же с меньшими неровностями (напр., отшлифованной порошком 1000 меш), наблюдается эффект «блеска». Распределение относительных площадей зеркальных поверхностей, расположенных под различным углом к средней поверхности, соответствует нормальному распределению. При угле падения 70° в случае порошков, шлифованных порошками 100, 150 и 300 меш, затемнение зеркальных поверхностей составляет соответственно 20, 17 и 15%. Наличие диффузионной компоненты вызвано в основном многократным отражением, причем ее максим. величина линейно зависит от логарифма корня квадратного из среднеквадратичной высоты неровности. Чем больше угол падения или грубее неровности поверхности, тем больше диффузионная компонента. Ю. Шмидт

35297. **Изменение спектра поглощения γ-облученных кварцевых стекол в результате электролиза. Лиц, Мюнхберг** (Über die Veränderung des Absorptionspektrums γ-bestrahlter Quarzgläser durch Elektrolyse. Lietz J., Münchberg W.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 18, 487—488 (нем.)

Кварцевое стекло марки Герасил I, облученное γ-лучами Co^{60}, имеет серо-фиолетовую окраску. Спектр поглощения окрашенного стекла в области 1—6 *эв* состоит из нескольких частично перекрывающихся гауссовых кривых, аналитич. разложение которых обнаруживает слабую полосу при 3,00 *эв*. Электролиз такого стекла при 1000° и напряжениях 220—1000 *в* вызывает перемещение окрашенной зоны к катоду и обесцвечивание прианодной области. Обращение полярности вызывает обесцвечивание бывшей прикатодной области и более слабое окрашивание прианодной области. Явление объясняется исходя из существования в кварцевом стекле примесных ионов (напр., Al^{3+}) в междуузлиях и вакантных узлов в кислородной подрешетке. При γ-облучении электроны захватываются O^{2-}-вакансиями, а дырки — ионами Al^{3+}. При электролизе катионы Si^{4+}, находящиеся в центре неполных тетраэдров из ионов O^{2-}, перемещаются к катоду, компенсируя недостаток кислорода и разрушая центры окраски, а кислород движется к аноду. Эти выводы подтверждаются выделением Si на катоде и сгоранием угольного анода в выделяющемся O_2. А. Хейнман

35298. **О строении расплавленных силикатов. Есин О. А.,** Успехи химии, 1957, **26**, № 12, 1374—1387

Обсуждаются литературные данные о свойствах расплавленных силикатов. Данные, полученные различными независимыми методами, показывают, что различные атомные катионы ведут себя в расплавах неодинаково: их следует разделить, по крайней мере, на 2 группы, для одной из которых связь с анионом кислорода носит преимущественно гетерополярный характер, а для другой — смешанный. Свойства катионов каждой группы выясняются на основе анализа данных об электропроводности, вязкости и поверхностном натяжении. Обсуждается вопрос о структуре и прочности комплексных анионов. В. Цукерман

35299 К. **Применение ультраакустики к исследованию вещества.** Вып. 5. Ред. **Ноздрев В. Ф., Кудрявцев Б. Б.,** Тр. 4-й конференции профессоров и преподавателей педагогических институтов Министерства просвещения РСФСР. М., Моск. обл. пед. ин-т, 1957, 163 стр., илл., 5 руб.

См. также: Термодинамика 35318—35320. Межмол. взаимодействие 35079, 35162—35169, 35174—35181

РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

35300. **Наблюдение радиоактивности воздуха, вызванной испытаниями ядерных бомб. Арон, Гросс** (Eine Beobachtung über die von Kernbombenversuchen herrührende Radioaktivität der Luft. Aron Artur, Gross Bernhard), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 11, 944—945 (нем.)

Для обнаружения атмосферных радиоактивных осадков в Рио-де-Жанейро проводились систематич. измерения β-радиоактивности фильтров (поверхность 51 *см*²), через которые в течение 12 час. просасывалось 400—600 *м*³ воздуха. Активность каждого фильтра определялась через 4—6 дней после просасывания. На одном из нескольких сот исследованных фильтров обнаружена чрезвычайно высокая активность, в 10 раз превышающая соответствующую среднюю величину. Анализ кривой распада радиоактивного осадка на фильтре (Way K., Wigner E. P., Phys. Rev., 1948, **73**, 1318) привел авторов к заключению, что эта радиоактивность вызвана опытным взрывом британской водородной бомбы на о-ве Рождества 6 мая 1957 г. Авторадиографически установлено, что радиоактивность указанного фильтра была в основном сосредоточена в единичной высокоактивной частице. Это наблюдение указывает, что средняя величина радиоактивных осадков в атмосфере может быть определена только путем анализа очень большого кол-ва воздуха, и по-новому ставит вопрос о биологич. действии радиоактивности воздуха. Б. Каплан

35301. **Изменение изотопического состава ртути при испарении. Григорьев В. Н., Кан Я. С., Руденко Н. С., Сафронов Б. Г.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, **33**, № 3, 576—580 (рез. англ.)

Изучалась относительная разность упругости паров $\Delta p/p$ Hg^{198} и Hg^{204} методами испарения до малого остатка, мол. дистилляции и дробной перегонки. Коэф. разделения α снижается от $\sim 1{,}0150$ до $\sim 1{,}0100$ при

повышении т-ры от —38 до 90°; увеличение скорости испарения при 200° в 50 раз снижает α от 1,0051 до 1,0008, что указывает на значительное участие кинетич. факторов в механизме испарения. Найденные значения $\Delta p/p \leqslant 2 \cdot 10^{-3}$ при —20° и $\leqslant 8 \cdot 10^{-4}$ при 200° совпадают с данными других авторов (РЖФиз, 1957, 19729).

В. Любимов

35302. **β-Спектр RaD. Исследование прямого перехода в основное состояние RaE. Тусcе, Мусса** (Le spectre β du RaD. Étude de la transition directe vers l'état fondamental du RaE. Tousset Jean, Moussa André), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 19, 1617—1620 (франц.)

На спектрометре с двойной фокусировкой исследовался β-спектр RaD, соответствующий переходу в основное состояние RaE. Для разделения спектров RaD и RaE использовался метод наблюдения за накоплением RaE в свежеотделенном от RaE препарате RaD (РЖХим, 1958, 308). RaE определялся путем настройки одного из каналов спектрометра на электроны с энергией 71,98 *кэв*. Найдено, что максим. энергия β-спектра RaD равна 61 *кэв*. RaE в основном состоянии образуется максимально в 19 ± 4% случаев β-распада RaD. *L*- и *M*-электроны внутренней конверсии мешают уточнению значения вероятности этого перехода.

Б. Каплан

35303. **Экспериментальные исследования альфа-распада элементов среднего атомного веса. Сурков Ю. А.** Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 5, 904—906

Среди продуктов облучения (ПО) Er, Yb и Hf протонами с энергией 70—660 *Мэв* найдены ранее описанные α-излучатели: Gd^{148}, Tb^{149} и Dy^{152} (РЖФиз, 1954, 5896) и обнаружены два новых α-излучателя: Dy^{153} с энергией α-частиц $E_\alpha = 3{,}3$ *Мэв* и периодом полураспада $T_\alpha \approx 10$ лет и Hf с $E_\alpha = 3{,}5$ *Мэв* и $T_\alpha \approx 10^4$ лет. α-Активность гафния не достоверна. Разделение ПО проводилось хроматографически молочной к-той на смоле Д-50 (Х-12) при pH 3,4—3,6, т-ре 85° и скорости элюирования 1 капля в 1 мин. Для идентификации ПО использовались литературные данные по радиоактивности и эталонная шкала вымывания соответствующих элементов из хроматографич. колонки.

Б. Каплан

35304. **Методы приготовления стабильных изотопов и фундаментальное уравнение разделения. Жерарден** (Les procédés de préparation des isotopes stables et l'équation fondamentale de séparation. Gérardin L.), Rev. techn. C. F. T. H., 1957, № 25, 21—45 (франц.)

Краткий обзор методов разделения и свойств изотопов H, Li, B, N и U. Фундаментальное ур-ние разделения изотопов в непрерывном процессе имеет вид: $C_3\partial N/\partial t = \partial/\partial x\,[C_2\partial N/\partial x - C_1N(1-N) - PN]$, где C_1, C_2, C_3 и P — постоянные, характеризующие как метод разделения (коэф. однократного разделения α, физ. константы в-в и т. д.), так и рабочую аппаратуру (ее геометрию, потоки в-в, отбор продукта и т. д.); N—мол. доля обогащаемого изотопа; t — время; x — координата вдоль оси делительной трубки (ДТ). Интегрирование выражения в квадратных скобках в пределах от N_e до N_p, соответствующих исходной смеси и отобранному из ДТ обогащенному продукту, дает выражения для общего коэф. разделения: $q = \exp(C_1l/C_2)$, где l —длина ДТ, и для числа теоретич. тарелок в ДТ: $S = C_1l/2\varepsilon C_2$, где $\varepsilon = \alpha - 1$. При заданном значении S максимально возможный отбор p обогащенного продукта равен: 1) в случае O^{18}, когда N_e и $N_p \ll 1$, $p = N_e/(N_p - N_e)$; 2) в случае B^{10}, когда N_e и N_p имеют средние значения между 0 и 1, $p = N_e(1-N_e)/(N_p - N_e)$; 3) в случае Li^7, когда N_e и $N_p \approx 1$, $p = (1-N_e)/(N_p - N_e)$; для случаев 1—3 графически показано влияние отбора p на q. Библ. 10 назв.

В. Любимов

35305. **Электромагнитное разделение изотопов. Шанель, Лаплюм** (La séparation électromagnétique des isotopes. Chanel R., Laplume J.), Rev. techn. C. F. T. H., 1957, № 25, 101—109 (франц.)

Обзор. Библ. 6 назв.

В. Любимов

35306. **Разделение изотопов. Аллахут** (Separation of isotopes. Allahut Louis), Carnegie Techn., 1957, 22, № 1, 41—43, 48 (англ.)

Краткое популярное описание методов разделения изотопов: электромагнитного с использованием масс-спектрографа Астона и Демпстера, газовой эффузии, диффузии в пар, термодиффузии. Библ. 7 назв.

С. Катальников

35307. **Концентрирование изотопа N^{15} при помощи химической обменной реакции. Земан, Чермак** (Koncentrace isotopu ^{15}N chemickou výměnnou reakcí. Zeman Adolf, Čermák Vladimír), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 818—822 (чешск.)

Описана одноступенчатая обогатительная колонна для концентрирования N^{15} при помощи р-ции обмена между NH_4^+ и NH_3 (газ). Колонна имела длину 8,3 *м*, ширину 12 *мм* и насадку из рулонов 2 × 4 *мм* из стеклянной ткани. По истечении 27 дней конц-ия N^{15} с 0,365 ат.% повысилась до 11,4 ат.%. Суммарный коэф. обогащения $Z = 35{,}1$; высота, эквивалентная теоретич. тарелке, 5,3 *см*.

O. Knessl

35308. **Получение протия и окиси протия. Якименко Л. М., Шатенштейн А. И., Рабинович М. А., Яковлева Е. А., Борисова З. М., Звягинцева Е. Н.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 11, 2507—2512

Протий H^1 с содержанием <0,00001 ат.% D и окись H^1 (I) с изотопным составом O, соответствующим изотопному составу O воздуха,—нулевую стандартную воду — предложено применять для определения величины поправки Дола для природных вод и конц-ии D в них. Для получения H^1 сконструирована непрерывно действующая установка, состоящая из одной ступени электролиза и 10 ступеней изотопного обмена H_2 и H_2O на таблетированном Ni-Cr-катализаторе при 130—140°. Из H^1 сжиганием с O_2, имеющим естественный изотопный состав, получают **I**, уд. электропроводность которой $4 \cdot 10^{-6}$ $ом^{-1}\,см^{-1}$. Плотность различных образцов **I** совпадает в пределах точности измерений ±0,2 γ. Пригодность полученной I для поставленных аналитич. целей доказана анализом ошибок измерений, вносимых возможными загрязнениями в H^1 и **I**.

В. Любимов

35309. **Масс-спектрометрия в изотопном анализе дейтерия. Бриголи** (La spettrometria di massa nell'analisi isotopica del deuterio. Brigoli B.), Energia nucl., 1957, 4, № 5, 411—419 (итал.; рез. англ.)

Обзор масс-спектрометрич. методов определения дейтерия в смесях водород-дейтерий и вода-тяжелая вода. Библ. 23 назв.

Б. Каплан

35310. **Радиоизотопы в качестве индикаторов в химических исследованиях. Скарони** (Radioisotopi come traccianti nella ricerca chimica. Scaroni A.), Energia nucl., 1957, 4, № 3, 173—181 (итал.)

Обзор методов использования радиоактивных индикаторов в аналитич. химии, в хим. кинетике, в исследованиях процессов самодиффузии и р-ций изотопного обмена. Библ. 35 назв.

Б. Каплан

35311. **Новый метод наблюдения расположения радиоактивных индикаторов в неактивном материале. Киршнинг** (Neue Wege zur bildhaften Wiedergabe radioaktiver Indikatoren in inaktiven Grundwerkstoffen. Kirschning Hans-Joachim), Atomkern-Energie, 1957, 2, № 7, 245—248 (нем.)

Описывается усовершенствование метода Шапленда (РЖФиз, 1957, 25324) исследования поверхностей металлов, содержащих радиоактивные примеси. В сконструированной автором установке β-частицы, испускае-

мые с металлич. поверхностей радиоактивными индикаторами, проходят через монохроматор и фокусирующее устройство и попадают на сцинтилляционный экран. Последующее усиление осуществляется фотоумножителем. Описанный метод обладает повышенной чувствительностью и дает возможность работать с меньшими активностями. С его помощью можно исследовать кинетику процессов, связанных с поведением примесей. Б. Судариков

35312. **Современные успехи в области изотопных индикаторов.** Х о р и б э. Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 8, 612—616 (японск.)
Обзор. Библ. 42 назв.

35313 К. **Ядерные излучения и их измерения.** **С ы р н е в В., П е т р о в Н.** Перев. с русск. (Promieniowanie jądrowe i jego pomiary. S y r n i e w W., P i e t r o w N. Tłum. z ros. Warszawa, Wydawn Min. Obrony Narod., 1957, 152 s., il.) (польск.)

35314 К. **Химия изотопов. Изд. 2-е, перераб. и доп.** Б р о д с к и й А. И. М., АН СССР, 1957, 595 стр., илл., 37 р. 30 к.

35315 К. **Лекции по радиохимии. Курс, прочитанный в Риме, Неаполе, Милане и Генуе в мае 1953 г.** **Г а й с и н с к и й** (Lezioni di radiochimica. Corso tenuto a Roma, Napoli, Milano. Genn magg. 1953. H a i s s i n s k y M. Roma, Ed. A cura Accad. naz. Lincei, 1956, 220 p., 2000 L.) (итал.)

35316 К. **Массы ядер и их определение. Материалы конференции, происходившей в Институте химии им. Макса Планка в Майнце 10—12 июля 1956 г.** Ред. Х и н т е н б е р г е р (Nuclear masses and their determination. Proc. Confer. held «Max-Planck-Inst. Chemie», Mainz, 10—12 July 1956. Od. H i n t e n b e r g e r H. London — New York — Paris — Los Angeles, Pergamon Press, 1957, X, 267 pp., ill., 84 sh.) (англ.)

35317 К. **Методы работы с радиоактивными индикаторами.** **С п и ц ы н В. И., К о д о ч и г о в П. Н., Г о л у т в и н а** М. М. Перев. с русск. (Metode de lucru cu indicatori radioactivi. S p i ț i n V. I., K o d o c i g o v P. N., G o l u t v i n a M. M. Trad. din limba rusă. București, Ed. tehn., 1957, 299 p., il., 10.30 lei) (рум.)

См. также: Радиоактивные св-ва 35056—35059. Введение в молекулу 35101, 35178, 35179, 35506. Изотопные эффекты 35078. Изотопный обмен 35426, 35458, 35466, 35496. Применения в исслед.: кинетики и механизма р-ний 35387, 35426, 35560; в биохимии D 13668Бх, B^{12} 14320Бх, C^{14} 13565Бх, 13644Бх, 13834Бх, 14032Бх, 14103Бх, 14105Бх, 14149Бх, 14176Бх, Na^{24} 13572Бх, S^{35} 14017Бх, 14092Бх, 14103Бх, 14136Бх, 14334Бх, P^{32} 13534Бх, 14009Бх, 14096Бх, 14133Бх, 14144Бх, 14147Бх, 14387Бх, 14388 Бх, K^{42} 13572Бх; Cr^{51} 14294Бх, Fe^{59} 14109Бх, 14243Бх, Sr^{90} 14080Бх, Zr^{89} 13261Бх, Y^{131} 13262Бх, 13526Бх, 13528Бх, 13530Бх — 13532Бх, 13535Бх, 14029Бх, 14170Бх, 14283Бх, Bi^{206} 14110Бх, общие вопросы 13307Бх, 13513Бх, 13958Бх, 14081Бх, 14385Бх, 14390Бх. 14491Бх; в пром-сти 36529, 37545, 37690, 38404; в аналитич. химии 35859. Хим. технол. вопросы ядерной техники 35659. Изотопы в геохимии 35707, 35816. Защита от излучений 14386Бх, 14389Бх. Радиоактивн. отходы 36668, 36693, 36694

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

35318. **Вывод феноменологических уравнений из основного уравнения. I. Четные переменные. II. Четные и нечетные переменные.** **В а н - К а м п е н** (Derivation of the phenomenological equations from the master equation. I. Even variables only. II. Even and odd variables. K a m p e n N. G. v a n), Physica, 1957, **23**, № 8, 707—719; № 9, 816—824 (англ.)

I. Обсуждается возможный вариант вывода феноменологич. ур-ний из основного ур-ния. Основное ур-ние статистич. механики необратимых процессов $dP_j/dt = \Sigma_{j'}(w_{jj'}P_{j'} - w_{j'j}P_j)$ (1), где P_j — вероятность нахождения системы в некоторой фазовой ячейке j, а $w_{jj'}$ — вероятности перехода из j в j', описывает, как известно, поведение микроскопич. системы в терминах вероятностей состояния, являющихся функциями времени. Вывод этого ур-ния и его обсуждение даны в предыдущих работах автора (РЖХим, 1957, 18427; РЖФиз, 1957, 14022). Заменяя дискретный ряд значений j непрерывной координатой, автор преобразует ур-ние (1) в некоторое интегральное ур-ние, которое в дальнейшем аппроксимируется ур-нием Фоккера — Планка. Такая аппроксимация приводит к тому, что макроскопич. переменные подчиняются детерминистич. (в смысле Лапласа) ряду ур-ний, которые описывают монотонное движение к равновесию. Физически это соответствует наблюдениям, являющимся достаточно грубыми, чтобы можно было наблюдать флуктуации. Полученные результаты обсуждаются на примере броуновского движения. А. Осипов

II. Методы, развитые ранее (РЖХим, 1957, 18427), распространяются на случай наличия как четных, так и нечетных переменных. Каждой фазовой ячейке j ставится в соответствие ячейка — j, в которой все нечетные переменные имеют обратные значения. Путем перехода к пространству параметров a_i, принимаемых за значения наблюдаемых величин A_i в ячейке, основное ур-ние приводится к дифференциальной форме, которая при учете детального равновесия, позволяет получить соотношения для величин, определяющих вероятность состояния системы. Линейное приближение в указанном ур-нии непосредственно приводит к соотношениям Онзагера в форме Казимира. Показывается, что выведенные дифференц. ур-ния для средних значений a_i и $a_i g_j$ в линейном приближении соответствуют стохастич. процессу типа броуновского движения, вызываемому определенным типом воображаемых сил. В качестве примера применения теории дается вывод известной ф-лы Найквиста. Л. Гинзбург

35319. **Изоаффинные реакции.** **Х о л л и н г с у э р т, П о т т е р** (Isoaffine reactions. H o l l i n g s w o r t h C. A., P o t t e r R o b e r t L.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 896—898 (англ.)

Представление об изоаффинных р-циях введено ранее (DeDonder Th., Vag Rysselberghe P. The thermodynamic theory of affinity. Stanford University Press, Stanford, California, 1936; De Groot S. R. Thermodynamics of irreversible processes. New York, Inerscience Publishers, Inc., 1951; РЖХим, 1955, 25747). Замкнутая система из N в-в описывается следующим образом: состав определяется N-мерным вектором n^i с компонентами, равными числу молей каждого в-ва; две дополнительные переменные (такие, как T и P) обозначаются через x и y, а зависимая переменная (какой-либо термодинамич. потенциал) — через φ. Независимые хим. р-ции обозначаются векторами ν_α^i ($i = 1, 2, \ldots N$, $\alpha = 1, 2, \ldots r$, так что r — полное число р-ций) с компонентами, равными коэффициентам i-го в-ва в α-й р-ции. Мерой протекания р-ции считается параметр ξ^α — вектор в пространстве р-ций. Хим. сродство A_α выражается ф-лой: $A_\alpha = \mu_i \nu_\alpha^i = \nu_\alpha^i \partial\varphi/\partial n_i$ (всюду под дважды повторяющимся индексом подразумевается суммирование). При постоянных x

и у $dA_\alpha = A_{\alpha i}\nu_\beta{}^i d\xi^\beta = A_{\alpha\beta}d\xi^\beta = \nu_\alpha{}^i\varphi_{ij}\nu_\beta{}^i d\xi^\beta$, где $A_{\alpha i} = \partial A_\alpha/dn^i$, $A_{\alpha\beta} = \partial A_\alpha/d\xi^\beta$, $\varphi_{ij} = \partial^2\varphi/\partial n_i\partial n_j$, $\varphi_{\alpha\beta} = \partial^2\varphi/\partial\xi^\alpha\partial\xi^\beta$ — симметричные матрицы. Показано, что если в точке $\xi^\alpha{}_0$ Det $|A_{\alpha\beta}| \neq 0$, т. е. ранг матрицы $A_{\alpha\beta}$ равен r, то все р-ции не изоаффинны; вообще, если какие-нибудь s величин из dA_α равны нулю, тогда как остальные $r - s$ величин dA_α не равны нулю, существует $r - s$-мерное подпространство, в котором все направления в точке $\xi^\alpha{}_0$ для этих s р-ций изоаффинны. Необходимое и достаточное условие для существования направления, в котором все r р-ций изоаффинны в точке $\xi^\alpha{}_0$, есть Det $|A_{\alpha\beta}| = 0$ (в точке $\xi^\alpha{}_0$). Эти общие результаты использованы при рассмотрении р-ций при постоянных T и P, когда термодинамич. потенциал есть свободная энергия, и индифферентных р-ций (Prigogine I., Defay R. Chemical thermodynamics. New Jork, Longmans, Green and Company, 1954); в обоих случаях общие выводы допускают наглядную геометрич. интерпретацию. Рассмотрены, в частности, азеотропные системы. Показано, что изоаффинные траектории (геометрич. места точек, в которых существуют направления, вдоль которых все р-ции изоаффинны; эти точки, вообще говоря, образуют не одномерное многообразие) существуют для всех р-ций в инвариантных и моновариантных системах при постоянных T и P.

А. Алмазов

35320. Распространенная интерпретация уравнения Больцмана-Максвелла (теория нестационарных беспорядочных процессов). Кога (Extended interpretation of the Boltzmann-Maxwell equation (a theory of nonstationary random processes). Koga Toyoki), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 12, 2275—2281 (англ.)
См. РЖФиз, 1957, 16895.

35321. Квантово-статистическая теория процессов переноса. Мори (A quantum-statistical theory of transport processes. Mori Hazime), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 10, 1029—1044 (англ.)
См. РЖФиз, 1957, 22321.

35322. Общий подход к проблеме гистерезиса. Часть 4. Измененная трактовка доменной модели. Эверетт (A general approach to hysteresis. Part 4. An alternative formulation of the domain model. Everett D. H.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 11, 1551—1557 (англ.)
Часть 3 см. РЖФиз, 1956, 22344.

35323. О (релятивистской) статистической термодинамике ансамбля при движении масс. Патхрия (On the (relativistic) statistical thermodynamics of an assembly in mass-motion. Pathria R. K.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1957, A23, № 3, 168—177 (англ.)

Рассматривается релятивистский идеальный газ. Обычным способом выведены выражения для функций распределения в случае Бозе- и Ферми-статистик. Получены законы преобразования термодинамич. величин при преобразованиях Лоренца, отмечается инвариантность кратности вырождения.

А. Алмазов

35324. К термодинамической теории релаксационных явлений в системах с дополнительными параметрами. Шматов В. Т., Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 33, № 6, 1359—1362 (рез. англ.)

На основании метода Мандельштама и Леонтовича развивается термодинамич. теория релаксационных явлений, связанных с релаксацией дополнительного внутреннего параметра системы. Определены времена релаксации и найдена связь между ними. В случае периодич. возмущения системы получены выражения для динамич. производных. Установлена связь между временами релаксации и скачками производных вблизи точки Кюри. Результаты обобщены на произвольное число дополнительных внутренних параметров.

Резюме автора

35325. Обратимость. Мартино-Лагард (Réversibilité. Martinot-Lagarde A.), Bull. Union physiciens, 1957, 51, № 435, 456—459 (франц.)

Сделана попытка дать обратимости такое определение, которое охватывало бы не только равновесные процессы, но и соответствующие процессы, идущие с конечной скоростью.

В. Аносов

35326. Основы термодинамики. Крюгер (Die Grundlagen der Thermodynamik. Krüger Friedrich Wolfgang), Wiss. Z. Hochschule Schwermaschinenbau Magdeburg, 1957, 1, № 2, 111—120 (нем.)
Популярная статья.

35327. Физический смысл энтропии. Парсонс (The physical meaning of entropy. Parsons R. H.), J. Junior Instn Engrs, 1958, 68, part 4, 104—113 (англ.)
Популярная статья.

А. Алмазов

35328. Теория термоэлектрического охлаждения. Утияма, Буссэйрон кюнкю, 1957, 2, № 4, 562—568 (японск.)

35329. Поглощение энергии при низкотемпературном деформировании металлов. Хоткевич В. И., Чайковский Э. Ф., Зашквара В. В., Физ. металлов и металловедение, 1955, 1, № 2, 206—218
См. РЖФиз, 1956, 25764.

35330. Химия высоких температур — мало исследованная область. Бруэр (High temperature chemistry. A pioneering field. Brewer Leo), Experientia, 1957, Suppl. № 7, 227—238 (англ.)
Популярная статья.

35331. Термодинамические формулы. Цзи Дэлинь, Хуасюэ тунбао, 1957, № 9, 36—39 (кит.)

35332. Таблицы данных по химической термодинамике. Кивало, Экман, Растас (Eräiden aineiden termodynaamisia arvoja. Kivalo P., Ekman A., Rastas J.), Suomen kemistis, tiedonantoja, 1957, 66, № 3—4, 76—114 (финск.)

Выдержки из таблиц (ΔH^0, ΔG^0 и S^0) Россини, Латимера и Ландольта-Бернштейна.

О. Г.

35333. Статистическая термодинамика смесей r-меров. Бельман, Нар-Колен, Пригожин (Statistical thermodynamics of r-mer mixtures. Bellemans A., Naar-Colin C., Prigogine I.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 3, 712 (англ.)

Соотношения, выведенные ранее для чистых компонент (РЖХим, 1958, 13360), обобщены на случай смеси N_1 и N_2 r-меров в-в 1 и 2 соответственно с $3c_1$ и $3c_2$ внешними степенями свободы. Полученные ф-лы аналогичны выведенным в цитированной выше работе. Из выражения для свободной энергии вытекает принцип Брёнстеда (Brocnsted, Koefoed, Dan, Mat. Fys. Medd., 1946, 22, № 17).

А. Алмазов

35334. О структуре и энтропии льда при абсолютном нуле. Грених ер (Über Struktur und Nullpunktsentropie des Eises. Gränicher H.), Helv. phys. acta, 1956, 29, № 3, 212—215 (нем.)

Обсуждается вопрос об энтропии S_0 льда при абс. нуле. Указывается, что предложенное ранее (Pauling L., J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 2580) объяснение эксперим. значения $S_0 = 0{,}82$ энтр. ед., основанное на равной вероятности различных положений атомов H в кристаллич. решетке льда, противоречит более поздним теоретич. и эксперим. данным, согласно которым атомы H имеют вполне определенное положение. Предложенная позднее микроструктура льда (РЖХим, 1958, 31592), которая может быть заморожена при низких т-рах, также, по мнению автора, недостаточна для объяснения эксперим. значения S_0. Отмечается, что эксперим. значение S_0, полученное из измерений теп-

емкости выше 10°K, может быть завышено примерно на 0,1 энтр. ед. Если эксперим. значение S_0 верно и если микроструктура действительно не способна объяснить это значение, то необходимо считать, что положение атомов H в льде заморожены при всех т-рах ниже т-ры плавления. О. Птицын

35335. **Об электронной теплоемкости рения. Бланпен** (Sur la chaleur spécifique électronique du rhenium. Blanpain R.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 26, № 4, 182—188 (франц.; рез. англ.)

Из измеренной между 20 и 300° K теплоемкости рения рассчитан коэф. γ (см. РЖХим, 1958, 16986), равный $14,5\cdot10^{-4}$ *кал/г-атом град.* Из зависимости магнитного поля, уничтожающего сверхпроводимость, от т-ры найдено $\gamma = 4,1\cdot10^{-4}$. Это расхождение может быть объяснено только путем непосредственных измерений теплоемкости рения до самых низких т-р. А. Лихтер

35336. **Исследования в области низких температур. XVII. T^3- и псевдо-T^3-области. у LiF. Клузиус, Эйхенауэр** (Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. XVII. T^3- und Pseudo-T^3-Gebiet beim Lithiumfluorid. Glusius Klaus, Eichenauer Walter), Z. Naturforsch., 1956, **11a, №** 9, 715—718 (нем.)

В интервале 10—110° K измерена теплоемкость монокристалла LiF весом около 300 *г*, выращенного из расплава. Показано, что значение θ, равное в области жидкого воздуха 610°, с понижением т-ры до 20° K, растет до 723°. Между 10 и 20° K θ остается постоянным (723 ± 7°) и соответствует характеристич. т-ре в T^3-области (по ранее полученным данным (РЖХим, 1955, 11274) θ в этой области равно 737 ± 9°). У LiF в противоположность другим щел. галогенидам проявляется большое отклонение от квазиизотропного поведения. Для объяснения этого явления автор привлек данные по спектрам решетки LiF (РЖХим, 1957, 3543), указавшие на высокую электронную плотность по линии связи $Li^+ - F^-$ и наличие электронного мостика между смежными F^--ионами. Часть XVI см. РЖХим, 1957, 50667. Е. Банашек

35337. **Теплоемкость при низкой температуре и энтропия кристаллической ортофосфорной кислоты. Иган, Уэйкфилд** (Low temperature heat capacity and entropy of crystalline orthophosphoric acid. Egan Edward P., Jr, Wakefield Zachary T.), J. Phys. Chem., 1957, **61, №** 11, 1500—1504 (англ.)

В адиабатич. калориметре (Morrison J. A., Szasz G. J., J. Chem. Phys., 1948, **16,** 280) измерена теплоемкость кристаллич. H_3PO_4 (**I**) и $2H_3PO_4\cdot H_2O$ (**II**) в интервале т-р 10—300° K. Точность определений: 0,1% в интервале 30—300° K, 10% при 10,6° K для I и 0,04% в интервале 16—280° K, 0,2% в интервале 280—300° K и 6% при 10° K для II. На кривых $C_p = f(T)$ обоих в-в имеется острый максимум при 297,05° K, существование которого относится за счет плавления эвтектики I+II с т. пл. 297,05° K. В образце **I**, расплавленном и вновь закристаллизованном непосредственно в калориметре, даже при 195° K наблюдается самопроизвольное выделение тепла, приписываемое р-ции $2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$. Повторное измерение со вновь охлажд. образцом **II** дает сглаженную кривую C_p, расходящуюся со сглаженной кривой, полученной при предыдущем измерении, начиная с 230° K. Расхождение может быть устранено длительной выдержкой повторно охлажд. образца **II** при 77° K. Оно приписывается наличию некоторого кол-ва жидкой $H_4P_2O_7$. При 298,16° K энтропии 26,41 и 61,73 энтр. ед. и энтальпии 4059 и 9569 *кал/моль* для **I** и **II** соответственно. Ю. Кесслер

35338. **Теплоемкость твердых тел при высоких температурах. Истабрук** (Specific heat of solids at high temperatures. Eastabrook J. N.), Philos. Mag., 1957, 2, № 24, 1415—1420 (англ.)

На основе модели 2-атомного ангармонич. осциллятора получено приближенное выражение для теплоемкости простых кристаллов $C_V = k(1 + 2BkT)$, пригодное при т-рах, значительно превышающих дебаевскую т-ру θ (k — постоянная Больцмана, T — абс. т-ра). При учете изменения частоты колебаний с изменением объема кристалла автором установлена связь B и, следовательно, C_V, с постоянной Грюнейзена γ и коэф. объемного расширения α: $Bk = (5/6)\gamma\alpha(1 - 4ca/5b^2)$, где a, b и c — коэф. степенного ряда, выражающего энергию осциллятора в функции смещения атома от положения равновесия. Для металлов с использованием потенциала Морзе получено $2Bk = (8/9)\gamma\alpha$; для неметаллов с применением потенциала Ми $v = -M/r^m + N/r^n$ (r — межатомное расстояние) получено $2Bk = [2/3 + (mn-2)/(m + n + 3)^2]\gamma\alpha$. Величина $q = 2Bk/\gamma\alpha$ сравнительно мало чувствительна к n и m. Теоретич. значения $1 + q$ находятся в согласии с эксперим., рассчитанным из ур-ния $(1/C_p)(dC_p/dT)_p = (1 + q)\gamma\alpha$ (зависимостью γ и α от T пренебрегается) для Na, Cu, Pb, NaCl, KCl и KBr при $T = 2\theta$. Показано, что разность $C_v - 3R$ лишь немного меньше, чем $C_p - C_V$. Отмечено, что вывод об уменьшении C_V с ростом T для кристаллов, построенных из линейных цепей атомов (РЖХим. 1956, 12213), ошибочен и является следствием пренебрежения зависимостью коэф. a, b, c и т. д. от объема. Ю. Кесслер

35339. **Теплоемкость окиси алюминия в области 300—700° K. Уэст, Гиннингс** (The heat capacity of aluminum oxide in the range 300 to 700° K. West E. D., Ginnings D. C.), J. Phys. Chem., 1957, **61,** № 11, 1573—1574 (англ.)

С помощью нового адиабатич. калориметра, сконструированного в Бюро стандартов США (West E. D., Ginnings D. C., J. Res. Nat. Bur. Standards, в печати), проведены измерения теплоемкости Al_2O_3 в форме корунда (синтетич. сапфир) с точностью ±0,1%. Результаты измерений при 310—360° K полностью совпадают с данными Фурукавы и др. (РЖХим, 1957, 40550). В области 510—570° K полученные значения теплоемкости выше литературных данных на 0,1%, а в интервале 660—700°K — меньше на 0,03%. Эти расхождения авторы связывают с расхождениями между международной и термодинамич. шкалами т-р и указывают, что аналитич. выражения, по-видимому, лучше описывают данные для теплоемкости, если последние выражены в единицах термодинамич. шкалы. Г. Бергман

35340. **К вопросу об определении возможности осуществления химических реакций и о расчете химического равновесия. Сообщения I, II. Рашеев** (Cu privire la determinarea posibilităţii de realizare a reacţiilor chimice şi calculul echilibrului chimic. Nota I, II. Raşeev S. D.), Studii şi cercetări chim., 1957, 5, № 2, 267—284, 285—298 (рум.; рез. русск., франц.)

I. См. РЖХим, 1958, 24102.

II. Дальнейшее развитие метода расчета хим. равновесия, изложенного в I части. Приводится несколько примеров расчета. О. Г.

35341. **О применимости к легким углеводородам простого уравнения состояния. Использование его для вычисления некоторых термодинамических функций. Папини, Куомо** (Sulla validità nel campo degli idrocaburi leggeri di una semplice equazione di stato. Utilizzazione di essa per il calcolo di alcune funzioni termodinamiche. Papini Giuseppe, Cuomo Salvatore), Idrocarburi, 1956, 5, № 3, 21—28 (итал.)

Рассматривается применимость ранее предложенного (РЖХим, 1956, 12287) ур-ния состояния вида $(c/RT)\cdot(p + a/v^2)^2 + (p + a/v^2) = RT/(v - b)$ где a, b и c —

константы) к легким углеводородам. Рассчитанные давления насыщ. паров при различных т-рах для метана, этана, пропана, бутана, изобутана, этилена, ацетилена отличаются от эксперим. величин не более чем на 5% и в среднем на 1,7%. Указывается, что хотя новое ур-ние уступает по точности ур-ниям Битти, Бриджмена и Бенедикта, Вебба и Рубина, однако отличается значительно большей простотой и дает результаты, применимые к технич. расчетам. Даются ф-лы для применения указанного ур-ния к вычислению теплосодержания и энтропии, значительно упрощающие расчет численных значений этих величин.

В. Щекин

35342. Методика и аппаратура, применяемые в Бюро физико-химических эталонов. XV. Критические постоянные и прямолинейный диаметр десяти углеводородов. Симон (Méthodes et appareils en usage au bureau des étalons physico-chimiques. XV. Les constantes critiques et le diamètre rectiligne de dix hydrocarbures. Simon M.), Bull. Soc. chim. belge, 1957, **66**, № 5-6, 375—381 (франц.)

В дилатометре измерены плотности жидкости и насыщ. пара вплоть до крит. точки для бензола, толуола, этилбензола, *н*-пропилбензола, *н*-бутилбензола, *о*-, *м*- и *п*-ксилола, циклогексана и метилциклогексана. Вычислен прямолинейный диаметр и определена плотность в крит. точке. Крит. т-ра определена по исчезновению и появлению мениска. Проведено сравнение с результатами других авторов. А. Лихтер

35343. Свободная энергия образования алюмината цинка. Гилберт, Китченер (The free energy of formation of zinc aluminate. Gilbert J. G. F., Kitchener J. A.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3922—3924 (англ.)

Методом, описанным ранее (Kitchener, Ignatowicz, Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 1278), изучено равновесие р-ции $ZnAl_2O_4$(тв.) + H_2(газ) = Zn(газ) + + H_2O(газ) + Al_2O_3(тв.) в интервале т-р 771—1044°С при различных скоростях потока водорода. Результаты представлены в виде графика в координатах $1/T$, $-\lg K$; методом наименьших квадратов найдено $\lg K = 8{,}622 - 15253/T$. Свободная энергия (по Гиббсу) изучаемой р-ции равна $\Delta G°$ (1060—1317° K) (±70°) = =69760(±1600) — 39,44(±1,3)T *кал/моль*. На основании полученных ранее данных для р-ции ZnO(тв.) + +H_2(газ) = Zn(газ) + H_2O(газ) (см. ссылку) рассчитана свободная энергия р-ции ZnO(тв.) + Al_2O_3 (тв.) = =$ZnAl_2O_4$(тв.) $\Delta G°$ (1060—1317° K ± 80°) = —14 120 (±1700) + 1,17(±1,3) T *кал/моль*. На основании рентгенографич. анализа сделано заключение, что в р-ции принимает участие только α-форма Al_2O_3. И. Соколова

35344. Термодинамическое рассмотрение двойной системы Zn — Bi. Олеари, Фьорани, Валенти (Considerazioni termodinamiche sul sistema binario Zn — Bi. Oleari L., Fiorani M., Valenti V.), Metallurgia ital., 1957, **49**, № 9, 677—679, 683 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Используя эксперим. литературные данные, авторы вывели ур-ние для расчета ΔF смешения Zn(жидк.) с Bi(жидк.). Подтверждены (из литературных данных по давлению пара и точкам плавления) диаграммы равновесий жидкость — жидкость и жидкость — твердое тело. Рассчитана кривая перегонки при давл. 1 *атм*. Резюме авторов

35345. Термодинамическое рассмотрение тройных жидких систем. Фьорани, Олеари (Considerazioni termodinamiche su sistemi liquidi ternari. Fiorani M., Oleari L.), Metallurgia ital., 1957, **49**, № 9, 680—683 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Используя литературные данные по некоторым термодинамич. свойствам ($\Delta F, \Delta S, \Delta H$ и активностям) для тройных жидких систем, авторы рассмотрели изолинии этих свойств на диаграммах состояний металлич. систем (M — Zn, Cd, Sn, Sb, Pb, Bi).

Из резюме авторов

35346. О равновесии реакции между алюминием, кислородом и углеродом в расплавленном железе. Ягихаси, Сибата (On the equilibrium reaction among aluminium, oxygen and carbon in molten iron. Yagihashi Tetsuo, Shibata Zen-ichi), Sci. Repts Res. Insts Tôhoku Univ., 1954, A6, № 1, 50—66 (англ.)

Подробно описана установка для определения константы равновесия р-ции 2Al + 3CO (газ) ⇄ 3C + Al_2O_3 (насыщ.) (1) в расплаве железа, помещенного в графитовый тигель, в атмосфере CO в интервале т-р 1650—2060°. Al, O, C означают соответственно алюминий, кислород и углерод в расплавленном железе. $\lg K_{Al-C} = \lg [\%C]^3/[\%Al]^2 = 6094{,}9/T - 1{,}452$. На основании термодинамич. данных (Yagihashi T., J. Japan Inst. Metals, Tokyo Meeting, 1946; Chipman J., Samarin A. M., A. I. M. E., 1937, 125, 338—340) для р-ции O + C ⇄ CO (газ) (2) рассчитано: $\lg(1/[\%O][\%C]) = 2193{,}4/T + 1{,}436$. Из ур-ний (1) и (2) для р-ции 2Al + 3O ⇄ Al_2O_3 (насыщ.) (3) получено $\lg k_{Al-O} = \lg 1/[\%O]^3[\%Al]^2 = 12\,675/T + 2{,}85$; $\Delta F^0 = -57\,988 - 13{,}03T$. Данные авторов для ур-ния (3) довольно хорошо согласуются с данными о восстановлении алюминия в мартеновской печи и несколько отличаются от величин, полученных другими авторами (Wentrup H., Hieber G., Arch. Eisen, 1939—1940, 13, 15; Geller W., Dicke K., Arch. Eisenhüttenw., 1943, 16, 431). Рассмотрены проекции диаграммы равновесия системы Al — O — C в расплавленном железе. Восстановительная способность алюминия меньше, чем обычно предполагают. Повышение т-ры вызывает нежелательное увеличение содержания Al и O в железе. И. Соколова

35347. Активность углерода, растворенного в жидком железе. Ри, Чипман (L'activité du carbone dissous dans le fer liquide. Rist André, Chipman John), Rev. métallurgie, 1956, **53**, № 10, 796—807 (франц.)

Исследовано равновесие CO_2 (газ) + C (р-р в Fe) = = 2CO (газ) при 1260, 1360, 1460 и 1560° и содержании C до 4,37 вес%. Подробно описан метод и аппаратура. Константа равновесия р-ции $K = (p_{CO})^2 / p_{CO_2} \cdot a_c = -7280/T + 7{,}98$ (a_c — активность углерода, отнесенного к стандартному состоянию бесконечно разбавленного р-ра), $\Delta F = 33\,300 - 36{,}5\,T$. Приведены термодинамич. функции для процессов: 1) CO_2 (газ) + C (графит) = = $2CO_2$ (газ), $\Delta F^0 = 38\,700 - 40{,}5T$; 2) C (графит) = C (р-р в Fe, бесконечно разбавленный), $\Delta F = 5400 - 4{,}00T$; 3) C (р-р, бесконечно разбавленный) = C (N_c), $\Delta F = RT \ln a_c = RT \ln N_c + \Delta F^*$; $\Delta F^* = 19\,900\,[1 + 4\cdot10^{-4}\cdot(T - 1770)]\cdot(1 - N^2_{Fe})$; $\Delta H = \Delta\overline{H}_c - \Delta\overline{H}_c^0 = 5810\cdot(1 - N^2_{Fe})$; здесь: N_c и N_{Fe} — атомные доли, $\Delta\overline{H}_c$ и $\Delta\overline{H}_c^0$ — парц. энтальпии углерода при $N_c = (1 - N_{Fe})$ и при $N_c = 0$. В. С.

35348. Изучение равновесия образования иона NO_2^+ в бинарных смесях $HNO_3 - H_2SO_4$ по спектру комбинационного рассеяния. Фенеан, Шеден (Dosages par effet Raman et équilibres de formation de l'ion NO_2^+ dans les mélanges binaires $HNO_3 - H_2SO_4$. Fénéant Suzanne, Chédin Jean), C. r. Acad. sci., 1956, 243, № 1, 41—44 (франц.)

Измерялась интенсивность линии $\Delta\nu = 1400$ *см*$^{-1}$ (характеристической для иона нитрония NO_2^+) и вычислялось содержание последнего в смесях HNO_3-H_2SO_4. Отмечено, что расхождение новых результатов измерений с прежде опубликованными (Chedin J., Ann. Chim., 1937, 8, 243) связано с неточностью в определении состава р-ра сравнения при прежних

измерениях. Анализ результатов приводит авторов к заключению, что схема р-ции $HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2HSO_4 + NO_2^+ + H_3O^+$ (1), предложенная ранее (Bennett G. N. и др., J. Chem. Soc., 1946, 869) на основании криоскопич. исследования разб. р-ров HNO_3 в H_2SO_4 не объясняет количественно результатов, полученных в области р-ров, концентрированных относительно HNO_3, и что поэтому следует учитывать также взаимодействие по схеме $3HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_4^- + NO_2^+ + 2HNO_3 \cdot H_2O$ (2). Авторы полагают, что в смесях с высокой конц-ией H_2SO_4 доминирует р-ция по схеме (1), а в смесях с высокой конц-ией HNO_3 — р-ция по схеме (2). Вычислены константы равновесия K_1 и K_2 для р-ций (1) и (2). Приведена ф-ла для вычисления мол. доли HNO_3, находящейся в форме NO_2OH в смеси HNO_3-H_2SO_4. Отмечено, что поведение ионов и молекул в таких жидкостях с высокой диэлектрич. проницаемостью должно быть близко к идеальному. Д. Б.

35349. **Определение константы равновесия с помощью измерения поверхностного натяжения. Феррони, Габриэлли** (Determination of the equilibrium constant by means of surface tension measurements. Ferroni Enzo, Gabrielli Gabriella), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1258—1260 (англ.)

В системе J_2—C_2H_5OH—CCl_4 измерено поверхностное натяжение σ. Минимуму σ соответствует комплекс $J_2 \cdot C_2H_5OH$. Изучена зависимость между конц-ией комплекса и понижением σ. Эта зависимость, по-видимому, линейна в области конц-ий 0,0120—0,011 *M*. Предложен метод расчета кажущейся константы равновесия комплекса, которая найдена равной ~ 1,239, что согласуется с данными, полученными иными методами. Из резюме авторов

35350. **К вопросу об энергетическом анализе процессов образования силикатов по методу проф. С. А. Щукарева. Василевский Б. Ф.**, Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1955, вып. 8, 189—199

Соображения автора по поводу ранее опубликованной статьи (Лебедев В. И., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1952, 81, № 2). Показано также, что при энергетич. анализе некоторых явлений минералообразования можно исходить не только из теплот образования, но и из энергий кристаллич. решеток соединений, в частности силикатов. О. Г.

35351. **Условия образования силикатов бария. IV. Оценка значений термодинамических функций силикатов бария и стронция. Глушкова В. Б.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2438—2448

При помощи метода изоато́м С. А. Щукарева (Уч. зап. ЛГУ, 1945, 7, № 79, 197) оценены значения энтальпий образования силикатов Ba и Sr. Высокотемпературные теплоемкости подсчитаны по методу Н. А. Ландия (Ж. физ. химии, 1951, **25**, 927). Целесообразность использования метода изоато́м (изокомпонент) для силикатных систем подтверждена экспериментально в системах BaO—SiO_2 и SrO—SiO_2. Идентифицирование силикатов производилось хим., рентгеноструктурным и микроскопич. анализом. В согласии с расчетами установлено начало взаимодействия $BaCO_3 + SiO_2$ при 600° и образование до 700—750° $BaSiO_3$. При > 750° образуются Ba_2SiO_4 и Ba_3SiO_5. Р-ция $SrCO_3 + SiO_2$ начинается > 800° с образованием Sr_2SiO_4. С повышением т-ры образуется Sr_3SiO_5. Поведение смесей $BaO_2 + SiO_2$ и $SrO_2 + SiO_2$ аналогично; в последнем случае р-ция начинается > 400° с началом диссоциации SrO_2. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 4059. Л. Резницкий

35352. **Определение теплоты плавления некоторых боратов щелочных металлов. Пти, Егер** (Détermination des chaleurs de fusion de quelques borates alcalins. Petit Georges, Jaeger Mireille), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 13, 1734—1737 (франц.)

Теплота плавления определялась посредством разработанного ранее метода (РЖХим, 1957, 47372) из диаграмм плавкости систем, состоящих из бората и фторида. Диаграммы NaF — $NaBO_2$ (I) и LiF — $LiBO_2$ (II) представлены в обычной форме и в логарифмич. форме по Шредеру — ле-Шателье. Эвтектич. т-ра: I 831; II 725°. Т-ра плавления боратов: Na 966°; Li 833°. Вычислены теплоты плавления (*ккал/моль*): $NaBO_2$ 8000; $LiBO_2$ 7400 (что согласуется с известными из литературы данными), и число частиц, образующихся из одной молекулы бората при плавлении: 2,2; эта величина объясняется присутствием в расплавленных боратах ионов BO^+ и O^{2-}. Для одной и той же молярности р-ры MF в MBO_2 и MBO_2 в MF отклоняются различным образом от теоретич. прямой на диаграмме Шредера — ле-Шателье. Б. Анваер

35353. **Теплота образования селенида алюминия (1+). Гаттов, Шнейдер** (Bildungswärme des Aluminium(I)-selenids. Gattow G., Schneider A.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 16, 520 (нем.)

Применяя статич. метод (Baur E., Brunner R., Helv. chim. acta, 1934, **17**, 958), авторы определили зависимость давления пара Al_2Se, образующегося при нагревании смесей $Cu_2Se + 6Al$; $Ag_2Se + 4Al$; $Al_2Se_3 + 8Al$, от т-ры в интервале 1300—1500° K: $\lg p_{Al_2Se} = 11{,}984 \cdot 10^{-3}/T + 9{,}788$ *мм* рт. ст. Для р-ции $^1/_3(Al_2Se_3)$ (жидк.) + $^4/_3(Al)$ (жидк.) $\rightleftarrows Al_2Se$(газ) при 1400° K на 1 моль Al_2Se $-\Delta H = -54{,}8$ *ккал*, $\Delta S = 44{,}8$, $\Delta G = 54{,}8 \cdot 10^3 - 44{,}8\ T$ *кал*. Образование Al_2Se начинается при 950°. Используя справочные данные (Kubaschewski O., Evans E. L. Metallurgical thermochemistry. London, 1956), авторы рассчитали теплоты образования 1 моля Al_2Se из элементов: $-0{,}6 \pm 2$ *ккал* (1400° K) и -25 *ккал* (293° K); для р-ции $2Al$(газ) + Se(газ) → → Al_2Se(газ) $\Delta H^\circ_{293} = 177$ *ккал/моль* при 293° K. Н. Афонский

35354. **Ориентировочный расчет теплот образования халькогенидов алюминия (1+, 2+). Гаттов** (Orientierende Berechnung der Bildungswärmen von Aluminium (I, II)-chalkogeniden. Gattow G.), Angew. Chem., 1956, 68, № 16, 521 (нем.)

Используя цикл Борна — Габера и пользуясь описанными в литературе способами оценки величин, для которых нет эксперим. данных, автор рассчитал теплоты образования кристаллич. и газообразных халькогенидов алюминия при 298° (в *ккал/моль*): Al_2O кристаллич. 25, газообразный 40; Al_2S −7, −5; Al_2Se −23, −25; Al_2Te −37, −33; AlO +88, −46; AlS +16, −66; AlSe −6, 83; AlTe −22, −91; только для газообразных Al_2O_3 +226; Al_2S_3 +133; Al_2Se_3 +100; Al_2Te_3 +87. Максим. ошибки значений для кристаллич. состояния ±50 *ккал/моль*, для газообразного состояния от ±10 до ±20 *ккал/моль*. Н. Афонский

35355. **Молекулярные соединения треххлористого галлия. Часть IV. Термическая устойчивость и теплота образования соединения треххлористого галлия с треххлористым фосфором. Гринвуд, Перкинс, Уэйд** (Addition compounds of gallium trichloride. Part IV. The thermal stability and heat of formation of gallium trichloride-phosphorus trichloride. Greenwood N. N., Perkins P. G., Wade K.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4345—4347 (англ.)

Экспериментально определена теплота р-ции $GaCl_3$(тв.) + PCl_3 (жидк.) = $GaCl_3 \cdot PCl_3$ (I), $-\Delta H = 3{,}4$ *ккал/моль* для I (тв.), находящегося в равновесии с продуктами диссоциации при 25°. Теплота образования I из элементов равна 203,2 *ккал/моль*. I плавится инконгруэнтно при 28°. Уд. электропроводность его при 25° равна $2{,}87 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$. Для соединения

I, диссоциирующего в жидком состоянии с образованием р-ра Ga_2Cl_6 в PCl_3, предполагается этаноподобная структура Cl_3GaPCl_3. Часть III см. РЖХим, 1958, 3755. А. Золотаревский

35356. Теплота озонирования органических соединений с двойной связью; теплоты реакций сгорания, образования и расщепления озонида *транс*-стильбена. Бринер, Дальвик (Chaleur d'ozonation des composes organiques a double liaison; chaleurs des reactions de combustion, de formation et de scission de l'ozonide de trans-stilbene. Briner E., Dallwigk T.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 6, 1978—1982 (франц.)

Измерена теплота сгорания озонида *транс*-стильбена: $\Delta H = 1697 \pm 2$ *ккал/моль*. Отсюда для образования озонида из *транс*-стильбена $\Delta H = 102{,}5$ и для р-ции $C_{14}H_{12} \cdot O_3 = C_6H_5CHO + C_6H_5COOH$ $\Delta H = 84{,}5 \pm 4$ *ккал/моль*. Самопроизвольное расщепление озонида при +4° изучалось спектрографич. методом. Лишь через 50 дней появляется слабая, но характерная полоса, соответствующая образованию бензойной к-ты. В тех случаях, когда спектрографич. исследование доказывает отсутствие побочных продуктов, теплота озонирования совпадает с теплотой образования озонида. Б. Анваер

35357. Полиазеотропия и полиазеотропные смеси. Свентославский В. В., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 10, 1465—1478

Обзор. См. также РЖХим, 1957, 7452.

35358. Полиазеотропия и полиазеотропные системы и смеси. Свентославский Войцех, Ж. Польской АН, 1956, 1, № 4, 21—33

Обзор. См. также РЖХим, 1957, 7452 и пред. реф.

35359. Состав трехкомпонентных гомоазеотропов. Малесинский (Compositions of the series of ternary homoazeotropes. Malesiński W.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. III, 5, № 2, 183—189, XVI (англ.; рез. русск.)

Рассмотрены ряды азеотропов, члены которых получены заменой одного из компонентов его очередным гомологом. На основе ур-ний, выведенных ранее (РЖХим, 1957, 73876), получены зависимости, связывающие состав трехкомпонентного азеотропа с составами двухкомпонентных азеотропов. А. Золотаревский

35360. Теоретическое вычисление азеотропных смесей. Рид III (Theoretical calculation of azeotropic mixtures. Reed T. M. III), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1213—1216 (англ.)

На основании теории регулярных р-ров неполярных веществ Гильдебранда получены ур-ния, позволяющие для бинарных смесей вычислять т-ру кипения (1) и состав (2) азеотропа при атмосферном давлении: 1) $\sqrt{V_1/R}\,|\delta_1 - \delta_2;| = \sqrt{T}\,[\sqrt{-\ln p_1^0} + \sqrt{A_1}\sqrt{-\ln p_2^0}]$ где V — мольный объем чистой жидкости, δ^2 — отношение мольной энергии испарения чистой жидкости к V, $A_1 = V_1/V_2$; 2) $x_1 = 1/[1 + \sqrt{A_1 \ln p_1^0 / \ln p_2^0}$, где x — мол. доля компонента. Вычисление т-ры кипения и состава азеотропа проведено для 11 бинарных углеводородных смесей: бензола с *н*-гексаном, *н*-гептаном, 2,3-диметилпентаном, 2,4-диметилпентаном, 2,2,3-триметилбутаном, 2,2,4-триметилпентаном, циклопентаном, циклогексаном; *н*-гептана с толуолом и 2,2,4-триметилпентаном и *н*-гексана с метилциклопентаном. Вычисленные и эксперим. данные хорошо совпадают (т-ра кипения в пределах 2°, состав в пределах 0,06 мол. долей). Предложены аналогичные ф-лы для бинарных смесей, образованных этанолом с парафиновыми или нафтеновыми углеводородами. Рассмотрен характер расхождения вычисленных и эксперим. азеотропных данных у смесей, содержащих полярные соединения. С. Бык

35361. Гетерополиазеотропные системы. 1. Система метанол — *н*-парафиновые углеводороды. Земборак К., Мончинская З., Мончинский А. **II. Система ацетонитрил — *н*-парафиновые углеводороды.** Земборак К., Ольшевский К. Бюл. Польской АН, 1956, отд. 3, 4, № 3, 149—153; № 12, 823—827; Bull. Acad. Polon. sci., 1956, Cl. 3, 4, № 3, 153—157 (польск.)

I. Исследована серия изобар кипения при обычном давлении двойных смесей метанола (I) с *н*-гептаном (II), *н*-октаном (III), *н*-нонаном (IV), *н*-деканом (V) и *н*-ундеканом (VI). Определены т-ры кипения гомоазеотропов: I—II 59,1°; I—III 63,0°; I—IV 64,4°, а также гетероазеотропов I—V 64,93°, I—VI 65,05°. Приведена классификация серий гетерог. систем (A, H_i), образованных агентом A и рядом парафиновых углеводородов H_i. В зависимости от изменения крит. т-ры растворимости систем AH_i с ростом т-ры кипения гомолога H_i отмечены 3 группы серии 2-компонентных систем типа (AH_i), показывающие последовательный переход от гомоазеотропных систем через гомоазео-гетероазеотропные системы к гетероазеотропным системам. W. Malesiński

II. Исследована серия изобар т-р кипения двойных смесей ацетонитрила с *н*-гептаном, *н*-октаном, *н*-нонаном, *н*-деканом и *н*-ундеканом, интересных тем, что для них крит. т-ры растворения выше т-ры кипения ацетонитрила (81,55°). Отмечен закономерный переход от гетероазеотропных к гетероазеотропным системам. Исследованы крит. т-ры растворения указанных систем; крит. конц-ия (мол. %) углеводорода уменьшается линейно с возрастанием длины цепи углеводорода; крит. т-ра растворения возрастает при возрастании числа углеродных атомов в углеводороде. В. С.

35362. Бинарная система с ограниченной взаимной растворимостью. Икари (Ikari Atsushi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 7, 860—863 (японск.)

Изложен способ вычисления P_A/P_A^0 и P_B/P_B^0 в газовой фазе, находящейся в равновесии с жидкой фазой, при условии, что коэф. активности обоих компонентов одинаковы. Выводится способ вычисления P_A/P_A^0 и P_B/P_B^0 в крит. точке при значении x, удовлетворяющем условию $dP_A/dx = dP_B/dx = 0$, причем $0{,}8 > x > 0{,}2$. P_A, P_B — парц. давление, P^0_A, P^0_B — давление пара чистых компонентов. Ли Мен-юн

35363. Расчет равновесия жидкость — пар при постоянном давлении. Чжэн Си-инь, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 5, 207—211 (кит.)

35364. Сопоставление кривых давления пара и объяснение их применения. Хёрбе, Кнакке (Zusammenstellung von Dampfdruckkurven und Erläuterung einiger Anwen dungen. Hörbe R., Knacke O.), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1955, 8, № 12, 556—561 (нем.)

См. РЖМет, 1957, 9619.

35365. Равновесие жидкость — пар. XVIII. Система четыреххлористый титан — 1,1,2,2,-тетрахлорэтан. Бутта (Gleichgewicht Flüssigkeit — Dampf. XVIII. Das System Titantetrachlorid — 1,1,2,2-tetrachloräthan. Butta H.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1680—1682 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 53896.

35366. К определению упругости паров по скорости испарения в высоком вакууме. Детков С. П., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2367—2370

Дан общий вывод поправки W(общ.), учитывающей влияние стенок сосуда и коэф. испарения, в ур-ние для определения давления пара эффузионным методом или методом испарения с открытой поверхности:

$P = (G/aW$(общ.) $\sqrt{2\pi RT/\mu}$ (G — скорость испарения, a — сечение трубы, R — газовая постоянная, T — т-ра, μ — мол. вес.). Ю. Кесслер

35367. **Упругость и плотность пара растворов хлорного олова в этил-, *н*-бутил и изоамилацетатах.** Вольнов Ю. Н., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 10, 2312—2316 (рез. англ.)

Измерены при 155 и 209° давление и плотность паров систем $SnCl_4$ (I) — этилацетат (**II**), I — *н*-бутилацетат (III) и I — изоамилацетат (**IV**). Давление пара выражается ур-нием $\lg P = a - b/T$. При составе 33,33 мол.% I наклон прямых $\lg P - 1/T$ меняется, а изобары т-р кипения и изотермы плотности паров проходят через максимум, что указывает на образование соединений I · 2Э, где Э — **II, III** или **IV**. Из мол. веса пара, найденного по плотности, рассчитаны константы диссоциации соединений в парáх. Устойчивость соединений уменьшается с повышением т-ры и мол. веса ацетата. Ю. Кесслер

35368. **Исследование равновесия парообразных и жидких фаз четверной системы этанол — гептан — толуол — анилин.** Холло, Эмбер, Лендьел, Виг (Az etanol — heptán — toluol — anilin quaterner rendszer gőz — folyadék egyensúlyának vizsgálata. Holló János, Ember György, Lengyel Tamás, Wieg András), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 8, № 4, 449—475 (венг.)

Экспериментально и теоретически исследовано равновесие четверной системы этанол (**I**) — гептан (**II**) — толуол (III) — анилин (**IV**). Описан прибор для определения равновесия жидкость — пар. Для систем I—II, I—III, II—IV найдены константы ур-ний Маргулеса и ван Лаара. Для сильно асимметричных систем I—IV, III—IV и II—IV эти ур-ния неприменимы. Для систем I—IV, III—IV по данным экспериментов с помощью ур-ния Скэтчерда — Гамера была найдена полная равновесная кривая. Для расчета четверной системы можно пользоваться лишь ур-нием Маргулеса. Для системы II—IV константа Маргулеса была найдена косвенным методом Карлсона и Кобэрна (по зависимости изотермич. давления насыщ. паров от состава). Обсуждаются возможные пути расчета равновесия четверной системы и сообщается о разработанном авторами новом методе расчета, заключающемся в следующем: необходимые для расчета константы, относящиеся к тройным системам, рассчитывались из эксперим. измерения равновесных данных четверной системы с использованием ур-ния, содержащего логарифмы коэф. активности. Этот новый метод, хотя требует одного измерения для четверной системы, делает лишним измерения и расчет тройных систем. Он прост и дает точные результаты.

И. Криштофори

35369. Об **λ-переходах и уравнении Эренфеста.** Урбах В. Ю., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 10, 2373—2374

Приведены (дополнительно к имеющимся в литературе) аргументы в пользу того, что λ-переходы не являются фазовыми переходами 2-го рода в смысле Эренфеста. В частности, при помощи теории гетерофазных флуктуаций Я. И. Френкеля показано, что при фазовых переходах 2-го рода не может быть выбросов теплоемкости. Правильные результаты, получаемые в теории сегнетоэлектриков при применении ур-ния Эренфеста, объясняются тем, что при одинаковой ширине области аномалии в тепловых и объемных свойствах (ввиду общности их флуктуационного происхождения) отношение величин максимумов теплоемкости и коэф. расширения равно отношению ограничиваемых кривых аномалий площадей, так что в действительности выполняется ур-ние Клайперона — Клаузиуса. В. Урбах

35370. **Термодинамика фазового перехода He I — He II в растворах изотопов гелия.** Есельсон Б. Н., Каганов М. И., Лифшиц И. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 1957, 33, № 4, 936—944 (рез. англ.)

Проведено термодинамич. рассмотрение явлений, связанных с переходом He I — He II в р-рах изотопов гелия. Этот переход в интервале 1,35 — 3,0°K является фазовым переходом 2-го рода, поскольку в этом интервале существует значительная зависимость давления пара от содержания He^3 в жидкой фазе. На кривых $P_3 - T$ и $P_4 - T$ должны при T_λ наблюдаться изломы, а на кривых $dP_3/dT - T$, $dP_4/dT - T$, $dP/dT - T$ — скачки, описываемые ур-нием $kT_\lambda \Delta (d \ln P_j/dT) = X_j (\Delta C_p/T_\lambda) \cdot (\partial T_\lambda/\partial x_ж)$, где P_3, P_4, и P — парциальные и полное давления, причем $X_3 = 1 - x_ж$, $X_4 = -x_ж$, $X = x_п - x_ж$ ($x_ж$ и $x_п$ — конц-ии р-ра и пара); эти выводы подтверждены экспериментально. При T_λ должен наблюдаться скачок $\Delta \partial \ln (c_п/c_ж) / \partial T = (\Delta c_p / kT^2_\lambda) (\partial T_\lambda/\partial x_ж)$, где $c_п/c_ж$ — коэф. распределения. При T_λ должен наблюдаться скачок теплоты растворения $\Delta q_3 = -(1 - x_ж) \Delta C_p (\partial T_\lambda/\partial x_ж) = 10{,}5$ *кал/моль* (по литературным значениям $\Delta C_p = 7$ *кал/моль·град* и $\partial T_\lambda / \partial x_ж = -1{,}5$). Вычислена температурная зависимость q_3 по обе стороны от T_λ для р-ра с 8,3% He^3. Вычислена зависимость теплоты перехода от конц-ии образующейся фазы для различных т-р, причем найдено, что она состоит из двух слагаемых: из теплоты, идущей непосредственно на переход частиц из одной фазы в другую, и из теплоты, связанной с изменением энтропии системы, вызванным этим переходом. В. Урбах

35371. **Фазовые переходы в твердых телах и магнитные свойства.** Чини, Феррони, Кокки (Transizioni nei solidi e proprietà magnetiche. Cini Renato, Ferroni Enzo, Cocchi Marco), Ann. chimica, 1957, **47**, № 7-8, 841—854 (итал.)

Описан прибор для измерения зависимости магнитной анизотропии (МА) от т-ры для микрокристаллич. порошков, связанной со случайным распределением кристаллов в порошке. Энантиотропный переход в твердой фазе сопровождается резким изменением МА. По кривым зависимости МА от т-ры определены точки фазовых превращений в нитратах калия (127,5°), таллия (77,5 и 147°), серебра (160°) и аммония (35, 86 и 127° при нагревании порошка и 124, 82 и 31° при охлаждении). Изменение МА в точках перехода достигает у NH_4NO_3 2—5%, а у остальных нитратов 1—2%. МА зависит от измельчения порошков. Максим. МА наблюдалась у порошков, измельченных до 0,1—0,01 *мм*. Б. Каплан

35372. **Структура и фазовые переходы в сегнетоэлектрических натриево-свинцовых ниобатах и других керамиках типа ниобата натрия.** Франкум, Льюис (Structure and phase transitions of ferroelectric sodium-lead niobates and of other sodium niobate type ceramics. Francombe M. H., Lewis B.), J. Electronics, 1957, 2, № 4, 387—403 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 23058.

35373. **Фазовые переходы II рода и критические явления. VII. Калориметр для измерения теплоемкости жидких смесей в критической области расслаивания.** Егупон Я. В., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 7, 1587—1592

Описаны калориметрич. установка и изотермич. метод измерения теплоемкости жидкости. Калориметр — серебряный стакан емк. 5,5 *мл*, диам. 11 *мм* и высотой 60 *мм*. Выравнивание т-ры в образце достигалось не перемешиванием, а введением в калориметр изогнутой серебряной пластинки. Разность т-р между

калориметром и оболочкой и подъем т-ры калориметра измерялись с помощью дифференциальной термобатареи из 6 термоэлементов. Время пропускания тока через нагреватель калориметра измерялось печатающим хронографом с точностью до 0,01 сек. и составляло 30 сек. Поддержание малой разности т-р между калориметром и оболочкой, кратковременность главного периода и малый подъем т-ры ($\sim 0{,}02°$) позволили пренебречь поправкой на теплообмен. Точность определений 3—4%. Определена температурная зависимость теплоемкости в крит. области расслаивания смесей нитробензол (I) — *н*-гептан, I — *н*-октан и пропиловый спирт — H_2O — $NaNO_3$ (результаты не приведены). Предыд. сообщение см. РЖХим, 1957, 33891. Ю. Кесслер

35374. Диэлектрические потери и фазовые превращения воскообразных форм алифатических эфиров. Драйден (Dielectric absorption and phase changes in an aliphatic ester in the waxy form. Dryden J. S.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 3, 604—607 (англ.)

Диэлектрические потери были исследованы у алифатич. эфиров и бутилстеарата, находящихся в переходной воскообразной форме. Метод измерения описан ранее (Dryden J. S., Welsh H. K., Austral. J. Scient. Res., 1951, 4A, 616). Измерения показали наличие трех фаз с хорошо различимыми т-рами превращения. Наличие этих фаз было подтверждено термич. и рентгенографич. исследованиями. Найдены три области диэлектрич. потерь для каждой фазы, одна из которых соответствует весьма высокой энергии активации. Обсуждается возможный механизм диэлектрич. потерь. С. Рубинчик

35375. Кинематика роста кристаллов олова. Анастасиадис (Wachstumskinematik der Zinnkristalle. Anastasiadis E.), Neue Hütte, 1957, **2**, № 7, 425—440 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

С помощью микрокинематографии исследован рост кристаллов олова, электролитически выделяющихся на цинковой пластинке в подкисленном HCl р-ре $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ при различных конц-иях от 0,25 до 50% и т-ре 24°. В начальной стадии роста кристаллы имеют форму игл, которые затем разветвляются и дают дендриты, переплетающиеся между собой. Во второй стадии роста иглы дендритов утолщаются и образуют пластинки правильной формы. Первая стадия более продолжительна при малых конц-иях р-ра. Минимальная линейная скорость роста составляет 0,2 μ/сек, максимальная 25 μ/сек. М. Баранаев

35376. Кинетика роста сферических железных кристаллитов в ртути. Люборский (The kinetics of growth of spherical iron crystallites in mercury. Luborsky F. E.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 10, 1336—1340 (англ.)

Экспериментальное изучение роста частиц железа размером 20—5000 A, диспергированных в ртути, показало, что средний размер частиц r соответствует ур-нию: $\lg r = 0{,}225 \lg t - 1430/T - 3{,}56$, где t — время в сек., T — абс. т-ра. Если рассматривать процесс роста как чисто диффузионный при постоянном пересыщении р-ра, то квадрат радиуса должен быть пропорционален времени. Если же принять во внимание зависимости растворимости от размеров частиц, то времени должен быть пропорционален куб радиуса. Найденная экспериментально еще более низкая степень зависимости r от t ($r^{4,4} \sim t$) объясняется многими факторами — броуновским движением, агломерацией частиц, характером распределения частиц по размерам и по форме, а также изменением поверхностной энергии при изменении размеров частиц. М. Баранаев

35377. О применении флуктуационной теории к росту кристаллов. Предварительное сообщение. Михневич Г. Л., Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956, Одесса, 1957, 156

Принимая во внимание зависимость энергии активации U от т-ры, автор получает более точное описание опытных данных по скорости роста кристаллов (пользуясь лишь одной точкой эксперим. кривой), чем при допущении постоянства U с использованием трех опытных точек. М. Баранаев

35378. К вопросу об определении поверхностной энергии на границе кристалл — расплав на основании флуктуационной теории. Михневич Г. Л., Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956, Одесса, 1957, 157

Учет зависимости предэкспоненциального фактора и энергии активации от т-ры, предпринятый автором, не привел к уточнению апроксимации опытных данных по вероятности образования зародышей кристаллов. М. Баранаев

35379. О применении флуктуационной теории к кристаллизации переохлажденной жидкости с учетом влияния процесса проявления зародышей кристаллизации. Михневич Г. Л., Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956, Одесса, 1957, 157—158

Учет влияния проявления зародышей кристаллов, а также влияния стенок позволяет значительно приблизить теоретич. кривую зависимости числа центров кристаллизации от т-ры к эксперим. кривой. М. Баранаев

35380. Кинетика образования центров кристаллизации в переохлажденных органических жидкостях на частицах примесей. Предварительное сообщение. Михневич Г. Л., Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956, Одесса, 1957, 158—159

Экспериментально исследовано влияние примесей на образование центров кристаллизации (ЦК) для бетола и пиперина. Дано теоретич. истолкование зависимости от времени числа ЦК на частицах примесей. М. Баранаев

35381. Скорость испарения хлористого и йодистого калия. Кнакке, Шмольке, Странский (Die Verdampfungsgeschwindigkeit von Kaliumchlorid und -jodid. Knacke O., Schmolke R., Stranski I. N.), Z. Kristallogr., 1957, **109**, № 3, 184—197 (нем.; рез. англ.)

Исследована скорость испарения (СИ) монокристаллов KCl и KJ, помещенных на дно трубки, через которую происходила эффузия пара. Измерения СИ проведены в интервале 703—887° K и отношениях радиуса трубки к ее длине от 1,4 до 24,9. При уменьшении длины трубки увеличивалась СИ, уменьшалась конц-ия пара непосредственно у поверхности кристалла и уменьшался коэф. конденсации. Последнее объясняется изменением условий поверхностной диффузии в адсорбированном слое пара, что подтверждается электронномикроскопич. фотографиями поверхности кристаллов после испарения. М. Баранаев

35382. Растворение алюминия в растворах едкого натра. Лошкарев А. Г., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 12, 1861—1863

При исследовании кинетики бесстружкового растворения алюминия в р-рах NaOH показано, что скорость р-ции растворения алюминия в щелочи определяется в первом периоде скоростью стационарной диффузии, а во втором периоде — скоростью нестационарной диффузии щелочи к поверхности гидроокиси, образующейся на металле. Резюме автора

35383. О форме изотерм мольного свойства двойных систем с образованием рационального химического соединения. Ярым-Агаев Н. Л., Ж. неорганич. химии, 1957, **2**, № 8, 1829—1839

Изучена зависимость между соответствующей частью изотермы мольного свойства (МС) системы

А—В, в которой образуется недиссоциированное соединение S (по р-ции $mA + nB = sS$) и изотермы МС системы А—S. Установлено, что: 1) знаки кривизны обеих кривых тождественны, 2) если на одной из изотерм имеется точка перегиба, то она имеется при соответствующей конц-ии и на другой изотерме; 3) при $m+n<s$ и монотонном возрастании величины МС при возрастании мольной доли А в системе А—В на изотерме системы А—В может быть экстремум; 4) при $m+n>s$ и монотонном уменьшении величины МС при возрастании мольной доли А в системе А—В на изотерме А—В тоже может быть экстремум. Дан графич. метод определения положения экстремума на изотерме МС системы А—В по виду изотермы МС системы А—В. Приведены возможные виды изотерм МС системы А—В (на части от А до S) при различных видах изотерм МС систем А—S. В. Аносов

35384. **Термодинамическая характеристика некоторых интерметаллических фаз с широкими пределами составов.** **Тшебятовский, Терпиловский** (Charakterystyka termodynamiczna niektórych faz międzymetalicznych o szerokich zakresach występowania. Trzebiatowski Włodzimierz, Terpiłowski Janusz), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 333—335 (польск.; рез. англ.)

На основании зависимости от состава парц. молярных величин: термодинамич. потенциала $\overline{\Delta G}$, энтропии $\overline{\Delta S}$, энтальпии $\overline{\Delta H}$, вычисленных на основании литературных данных, приводится характеристика некоторых интерметаллич. фаз. Установлено, что 1) к дальтонидам принадлежат фазы: $\beta,\Sigma Au - Cd$; $\beta Ag - Mg$; $\gamma Cu - Zn$ и $\gamma Ag - Cd$, 2) к бертолидам принадлежат фазы: $\delta' Au - Cd$; $\beta',\beta,\Sigma Cu - Zn$; $\beta' \beta,\delta\Sigma Ag - Cd$; $\gamma,\Sigma Bi - Tl$; $\beta Pb - Tl$; $\beta,\Sigma Ag - Zn$. У бертолидов строение неупорядоченное, изменение $\overline{\Delta G},\overline{\Delta S}$ и $\overline{\Delta H}$ в пределах этих фаз небольшие и постепенные. Дальтониды же представляют небольшую степень неупорядоченности, изменения $\overline{\Delta G}$, $\overline{\Delta S}$ и $\overline{\Delta H}$ в их пределах значительны и происходят скачкообразно, образуя вблизи стехиометрич. состава точку перегиба. См. также РЖХим, 1956, 77515; 1957, 50724. A. Fuliński

35385. **Об эвтектических диаграммах плавкости двойных систем. (Сообщение 1).** **Сумарокова Т. Н.**, Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1957, вып. 1, 3—11

Обширный литературный материал показывает, что идеальные р-ры составляют широко распространенный класс систем и что в идеальных системах ур-ние Шредера соблюдается без каких-либо концентрационных ограничений. В случае совокупности идеальных систем с общим компонентом кривая ликвидуса этого компонента представляет собой геометрич. место эвтектич. точек отдельных систем. В случаях KCl, LiCl, NaF наблюдаются 2 кривые ликвидуса; на одну из них ложатся эвтектич. точки систем без хим. взаимодействия компонентов, на вторую — точки систем, в которых образуются соединения. При построении кривых ликвидуса в безразмерных координатах $(1-\Theta)/k\Theta - -x$ $(\Theta = T/T(\text{пл.})$; $k = RT(\text{пл.})/Q(\text{пл.})$, x — мол. доля) получается одна кривая, общая для в-в самой различной природы ($SbCl_3$, $C_8H_7(NO_2)_3$, $C_{10}H_{14}$, KF, Au, Si и т. д.). Сделана попытка определения мол. весов из данных термич. анализа по ур-нию Шредера. Ю. В.

35386. **Метод расслаиваемости как ветвь термического анализа и как самостоятельный метод исследования.** **Крупаткин И. Л.**, Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1957, 2, 55—64

35387. **Новый метод определения растворимости твердых тел с помощью радиоактивных индикаторов.** **Иордан** (Eine neue Methode zur Bestimmung der Löslichkeit eines Festkörpers mit Hilfe eines Radioindikators. Jordan P.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 9, № 3-4, 187—215 (нем.)

Описан метод, позволяющий определить растворимость твердых тел в жидкости с помощью радиоактивных индикаторов как функцию т-ры. Принцип метода заключается в следующем: если гетерог. систему, состоящую из насыщ. р-ра и осадка нагреть, а затем охладить, то наблюдается частичное растворение и рекристаллизация осадка. При этом происходит до некоторой степени смешение компонентов обеих фаз. Если одну из них пометить, то можно рассчитать растворимость твердых тел при данной т-ре (более высокой) по распределению радиоактивности. При этом диффузия и перекристаллизация измеряются отдельно и принимаются во внимание. Приведен эксперимен. материал, касающийся Ag_2SO_4.

Резюме авторов

35388. **О применении дифференциального термического анализа для изучения органических и фармацевтических веществ.** **Матту, Пиризи** (Sull'impiego dell'analisi termodifferenziale per lo studio delle sostanze organiche e farmaceutiche. Mattu F., Pirisi R.), Rend. Seminar. Fac. sci. Univ. Cagliari, 1955, 25, № 1—2, 96—117 (итал.)

Описан метод и приведены термографич. кривые ряда в-в. Н. Туркевич

35389. **Термографический метод исследования расплавов солей и металлов.** **Товмасьян И. К.**, Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 7, 1642—1645

Выведено ур-ние, дающее возможность судить о характере взаимодействия между расплавленными солями по экспериментально определенным значениям скачков т-ры, имеющих место при смешении расплавленных солей, с последующим построением зависимости состав — температурные скачки. Приводятся результаты применения этого метода к исследованию взаимодействия расплавленных металлов, определению константы равновесия в расплавах для ряда тройных взаимных систем и вычислению тепловых эффектов обменных р-ций. Н. Афонский

35390. **К вопросу о распределении вещества между двумя несмешивающимися фазами. (Ответ на статью Ф. С. Куликова).** **Миндович Е. Я.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 12, 2759—2762

См РЖХим, 1954, 44410.

35391. **Рентгеноструктурное исследование диаграммы состояний сплавов золото-медь вблизи состава AuCu.** **Пьянелли, Февр** (Etude par diffraction des rayons X du diagramme des alliages or — cuivre autour de la composition équiatomique AuCu. Pianelli Antoine, Faivre René), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 18, 1537—1539 (франц.)

Сняты дебаеграммы образцов сплавов Au-Cu с содержанием 40, 45, 50, 55 и 60 ат.% Au, закаленных от т-р в интервале 200—400°. Перед закалкой порошкообразные образцы подвергались тщательному отжигу для устранения наклепа, возникающего в частицах порошка при изготовлении. Установлен вид диаграммы состояний и обнаружено существование трех твердых фаз: куб. α-фазы, орторомбич. фазы AuCu II и тетрагональной фазы AuCu I. Переходы $\alpha \rightleftarrows$ II и II $\rightleftarrows$ I являются переходами 1-го рода. А. Лихтер

35392. **Исследование растворимости в твердой фазе и полиморфного превращения в системе Cd — Tl.** **Слива, Войташек** (Badania nad rozpuszczalnością w stanie stałym i przemianą polimorficzną w układzie Cd — Tl. Śliwa Bogusław, Wojtaszek Zdzisław), Zesz. nauk. Uniw. jagiell., 1957, № 14, 89—96 (польск.; рез. русск., англ.)

С помощью термич. анализа исследована взаимная растворимость в системе Cd — Tl в твердой фазе и кривая полиморфного превращения α-Tl $\rightleftarrows$ β-Tl. Полу-

чены кривые нагревания и охлаждения 25 сплавов состава 0,5—99 ат.% Tl. Растворимость Cd в Tl равна 4,5 ат.% при эвтектич. т-ре, Tl не растворяется в Cd. Для полиморфного превращения наблюдался температурный гистерезис. Из кривых нагревания найдена т-ра превращения 165° (из кривых охлаждения 152,5°). При комнатной т-ре в сплавах Cd-Tl обнаружена только α-модификация Tl. Результаты термич. анализа подтверждены рентгенографически.

Из резюме авторов

35393. **Химия серы. 39. О вязкости сульфанов. Фехер, Крузе, Лауэ** (Beiträge zur Chemie des Schwefels. 39. Über die Viskositäten der Sulfane. Feher F., Kruse W., Laue W.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 292, № 4, 203—209 (нем.)

При т-ре 20° измерены коэф. вязкости (η) смесей сульфанов H_2S_n (С) и р-ров серы в индивидуальных С. Для индивидуальных С от H_2S_2 до H_2S_8 (РЖХим, 1957, 50977) lg η является линейной функцией *n*. Для смесей С при любом среднем *n* η больше, чем для соответствующих чистых С. Разница в вязкости особенно велика для масел, полученных в р-циях конденсации и представляющих собой смесь большого кол-ва индивидуальных С. Обнаружено уменьшение η р-ров серы в С по сравнению с чистыми С; разница в η увеличивается с возрастанием *n*. При т-рах 10—55° изучена температурная зависимость η чистых С ($2 \leqslant n \leqslant 6$); температурный коэф. η возрастает с увеличением *n*. Сообщение 38 см. РЖХим, 1958, 35656.

В. Колесов

35394. **Дифференциально-термический анализ сульфидных минералов. Хиллер, Пробстхайн** (Differentialthermoanalyse von Sulfidmineralen. Hiller Joh.-E., Probsthain K.), Geologie, 1956, 5, № 7, 607—616 (нем.)

Исследованы термографически минералы системы Cu—Fe—S: пирит, марказит, дисульфиды с решеткой пирита (MnS_2, NiS_2, CoS_2, $CoSe_2$, $NiSe_2$), ковеллин (CuS), пирротин (Fe_7S_8), халькозин (Cu_2S), борнит (Cu_5FeS_4). Из сравнения с термич. и физ.-хим. данными других авторов по этим в-вам делается вывод, что дифференциально-термич. анализ годен для выяснения термич. поведения сульфидов. Резюме авторов

35395. **Равновесие ферратов в расплавах гидроокисей щелочных металлов. Лукс, Нидермайер** (Die Ferratgleichgewichte in Alkalihydroxydschmelzen. Lux Hermann, Niedermaier Titus), Z. Naturforsch., 1956, 11a, № 9, 762 (нем.)

В отличие от полученных ранее данных (РЖХим, 1957, 40603) о стабильном существовании феррата (6+) в расплавах KOH при т-рах порядка 300° в атмосфере кислорода, в расплавах NaOH образование подобных соединений не имеет места. В аналогичных условиях расплавы NaOH содержат железо не в трехвалентном состоянии, как принималось ранее, а в виде феррата (4+) или (5+). Степень окисления железа в этом случае точно не установлена.

И. Соколова

35396. **«Модельные» системы: $Na_2BeF_4 — Li_2BeF_4$ и $Ca_2SO_4—Mg_2SiO_4$. II. Торопов Н. А., Щетникова И. Л.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1855—1863

Термографически, рентгенографически и кристаллоптически изучена система $Na_2BeF_4—Li_2BeF_4$. В системе образуются 2 тройных соединения: $Na_3Li(BeF_4)_2$ (I) с инкогруэнтной т. пл. 340° (происходит отщепление Na_2BeF_4 (II)) и $NaLiBeF_4$ (III) с т. пл. 350°. При 310° I испытывает полиморфное превращение. Рентгенографически доказана индивидуальность I, из чего авторы заключают, что «модельно» соответствующий I мервинит ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$) также является индивидуальным хим. соединением. III имеет одну модификацию и является аналогом монтичеллита ($CaMgSiO_4$). В системе образуются эвтектики: I—III (63 мол.% II) при 290° и III — $LiBeF_4$ (40 мол.% II). В области ~ 95 мол.% II установлено существование ограниченных твердых р-ров γ-II с γ-$Na_3Li(BeF_4)_2$, α′-II с β-$Na_3Li(BeF_4)_2$ и α-II с Li_2BeF_4. Приводится диаграмма состояния системы. Часть 1 РЖХим, 1958, 24171.

Н. Афонский

35397. **Равновесие несмешивающихся жидкостей в системах типа: $MeF_2—MeO—SiO_2$. Ершова З. П., Ольшанский Я. И.** Геохимия, 1957, № 3, 214—221 (рез. англ.)

Методом закалки с использованием Mo-тиглей спец. конструкции (РЖХим, 1958, 10556) определены границы областей равновесия двух жидких фаз в системах $MgF_2—MgO—SiO_2$, $SrF_2—SrO—SiO_2$ и $BaF_2—BaO—SiO_2$. Области двух жидких фаз во фтор-силикатных системах щел.-зем. металлов, как и для обычных силикатных систем, сокращаются при увеличении радиуса катионов.

Ю. Заверяев

35398. **Физико-химические свойства составов системы CaO — BaO — TiO_2. Фрейденфельд Э. Ж., Апситис А. А.,** Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, 14, 201—209

Синтезированы из окислов титанаты различных составов, определены их свойства (водопоглощение, уд. вес, линейная усадка, диэлектрич. потери, диэлектрич. проницаемость, т-ра Кюри) и проведено их рентгенографич. исследование. Составы с содержанием 50 мол.% TiO_2 образуют твердые р-ры с ограниченной растворимостью; $BaTiO_3$ растворяет до 28 вес.% $CaTiO_3$, $CaTiO_3$ растворяет до 30 вес.% $BaTiO_3$. Составы 0,3 CaO · 0,2 BaO · 0,5 TiO_2, 0,25 CaO · 0,20 BaO · 0,55 TiO_2 и 0,15 CaO · 0,20 BaO · 0,65 TiO_2 при рентгенографич. исследовании показали наличие фаз двух метатитанатов. При частичном восстановлении TiO_2 в системе CaO—BaO — TiO_2 снижается т-ра спекания материала и наблюдается аномалия диэлектрич. свойств. На рентгенограммах составов с содержанием ⩾70 мол.% TiO_2 наблюдается фаза рутила. Составы с содержанием 35 мол.% TiO_2 при рентгенографич. исследовании показали наличие несвязанных BaO и CaO.

А. Золотаревский

35399. **Исследование взаимодействий в системе $Na_2O — Al_2O_3 — MgO$ при 1200°. Герман-Галкина А. С.,** Тр. Всес. н.-и. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 40, 25—31

В процессе обжига при 1200° смесей, отвечающих тройной системе $Na_2O — Al_2O_3 — MgO$, при различном содержании окиси натрия последняя целиком взаимодействует с окисью алюминия с образованием алюмината натрия. В смесях со стехиометрич. кол-вом окиси натрия на алюминат натрия шпинели не образуется ввиду происходящей р-ции вытеснения окиси магния окисью натрия из шпинели. Шпинель образуется в небольшом кол-ве при 1000°, с повышением т-ры до 1200° окись магния вытесняется из шпинели окисью натрия. В смесях исследованных составов тройных соединений не установлено.

Резюме автора

35400. **Диаграмма состояния системы $Na_3AlF_6—Li_3AlF_6 — Al_2O_3$. Машовец В. П., Петров В. И.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 11, 1695—1698

В системе $Na_3AlF_6 — Li_3AlF_6 — Al_2O_3$ имеется простая эвтектика, отвечающая 710° и содержанию 62 вес.% криолита. В системе $Li_3AlF_6 — Al_2O_3$ эвтектика отвечает 775° и 0,7 вес.% Al_2O_3. В системе $Na_3AlF_6—Li_3AlF_6—Al_2O_3$ имеется 3 поля первичной кристаллизации; тройная эвтектика лежит очень близко к двойной эвтектике двух криолитов. Хотя растворимость глинозема в смеси двух криолитов понижена, все же в тройной системе имеются области, приемлемые для

ления промышленного электролиза при пониженной т-ре (порядка 880°). Резюме авторов

35401. **Системы $V_2O_5—Cr_2O_3$, $V_2O_5—Fe_2O_3$ и $V_2O_5—Al_2O_3$.** Бурдезе (Sistemi tra anidride vanadica e sesquiossidi di oromo, ferro e alluminio. Burdese Aurelio), Ann. chimica, 1957, **47**, № 7-8, 797—805 (итал.)

Твердые смеси окислов получались: 1) смешением р-ров V_2O_5 в HNO_3 с р-рами нитрата другого металла, с последующим высушиванием р-ра и прокаливанием остатка: 2) прокаливанием смеси V_2O_5-M_2O_3 (Me—Al или Fe) (не выше 500°, 200 час. и более — по причине летучести V_2O_5). Для термич. анализа образцы кратковременно нагревались при определенной т-ре, закаливались и исследовались под микроскопом. Микрография облегчалась благодаря сравнительно малой отражающей способности ванадиевых окислов и легкой протравливаемости V_2O_5 водой. В системах Cr—V—O и Fe—V—O образуются ортованадаты, плавящиеся инконгруэнто по схеме $2MVO_4 \rightarrow M_2O_3$(тв.) + $+ V_2O_5$(жидк.) при 810 ± 10° ($CrVO_4$) и 840° ($FeVO_4$). В точках, соответствующих их образованию, кривая магнитной восприимчивости испытывает резкие переломы. $AlVO_4$ легко получается при нагревании при 500° смеси нитратов Al и V. Сходство дебаеграмм $AlVO_4$ и $FeVO_4$ указывает на их изоморфное строение. Г. Левина

35402. **Фазы типа перовскита и флуорита в системе $ZrO_2 — LaO_{1,5} — MgO$ и $ZrO_2 — LaO_{1,5} — CaO$.** Рабенау (Perowskit- und Fluoritphasen in den Systemen $ZrO_2 — LaO_{1,5} — MgO$ und $ZrO_2 — LaO_{1,5} — CaO$. Rabenau Albrecht), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 288, № 3-4, 221—234 (нем.)

В системе $ZrO_2 — LaO_{1,5} — MgO$ образуется тройное соединение $La(Zr_{0,5}Mg_{0,5})O_3$, имеющее структуру перовскита и обладающее узкой областью однородности. В системе $ZrO_2 — LaO_{1,5} — CaO$ образуется соединение $La(Zr_{0,5}Ca_{0,5})O_3$, дающее непрерывный ряд твердых р-ров с $CaZrO_3$. Флуоритная фаза из ZrO_2 с MgO и CaO не смешивалась с аналогичной фазой системы $ZrO_2 — LaO_{1,5}$. При соотношении $ZrO_2 : LaO_{1,5} = 1:1$ последняя фаза может присоединить ~50% MgO, что, вероятно, связано с образованием структуры типа пирохлора. Резюме автора

35403. **Диаграмма плавкости в системе из бромидов и хлоридов калия и таллия.** Ильясов И. И., Рожковская Л. В., Бергман А. Г., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1883—1887

Поверхность кристаллизации взаимной системы, K, Tl‖Cl, Br имеет два поля твердых р-ров KCl—KBr и TlCl—TlBr, пересекающихся на кривой совместной кристаллизации, имеющей небольшой плоский минимум. Равновесие сдвинуто в сторону образования KCl и TlBr, что находится в соответствии с правилом Бекетова и условным тепловым эффектом р-ции обмена $TlCl + KBr \rightleftarrows TlBr + KCl$ (2,35 *ккал/г-экв*). Н. Афонский

35404. **Плавкость в системе из бромидов и хлоридов натрия и таллия.** Ильясов И. И., Фонарджян В. М., Бергман А. Г., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2154—2158

Исследована диаграмма плавкости взаимной системы Na, Tl‖Cl, Br. В системе TlBr—NaBr обнаружена эвтектика при 452° (25% NaBr). Во взаимной системе имеется две поверхности кристаллизации твердых р-ров NaCl—NaBr и TlCl—TlBr, пересекающиеся на линии совместной кристаллизации, которая имеет небольшой максимум, отвечающий более стабильной диагонали TlBr—NaCl. Н. Афонский

35405. **Плавкость в системе из хлоридов и йодидов кадмия и свинца.** Ильясов И. И., Бергман А. Г., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 9, 2159—2167

Визуально-политермическим методом изучена плавкость в системе Cd, Pb‖Cl, J. В системе $CdJ_2—PbJ_2$ установлено образование твердых р-ров с минимумом при 360° и 70 мол.% CdJ_2, распадающихся внутри взаимной системы ниже 330°. Поверхность кристаллизации состоит из пяти полей $PbCl_2$, $PbCl_2 \cdot PbJ_2$, PbJ_2, $CdCl_2$ и CdJ_2. Н. Афонский

35406. **Плавкость в системе из бромидов и хлоридов натрия и свинца.** Ильясов И. И., Щемелева Г. Г., Бергман А. Г., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2168—2173

Исследование диаграммы плавкости тройной взаимной системы Na, Pb‖Cl, Br показало отсутствие сдвига равновесия в сторону $Na_2Cl_2—PbCl_2$, что авторы объясняют малой величиной условного теплового эффекта р-ции обмена. Н. Афонский

35407. **Плавкость в тройной взаимной системе из хлоридов и бромидов кадмия и свинца.** Ильясов И. И., Рожковская Л. В., Бергман А. Г., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2174—2177

Исследованная визуально-политермич. методом диаграмма плавкости тройной взаимной системы Cd, Pb‖Cl, Br, несмотря на незначительный условный тепловой эффект р-ции обмена, показывает сдвиг р-ции обмена в сторону $PbCl_2—CdBr_2$, что находится в противоречии с правилом Густавсона — Бекетова. Авторы объясняют это бо́льшим стремлением $CdBr_2$ к образованию автокомплексов, по сравнению с $CdCl_2$. Н. Афонский

35408. **Условия существования и свойства фаз в системе $MgO—SiO_2—H_2O$.** Бутт Ю. М., Рашкович Л. Н., Сб. тр. Респ. н.-и. ин-т местных строит. материалов, 1957, **№ 13**, 3—22

Обзорная статья. Т. Шашкина

35409. **Произведение растворимости Tl_2O_3.** Шиндлер (Das Löslichkeitsprodukt des Thallium (III)-oxydes. Schindler P.), Chimia; 1957, **11**, № 6, 164-165 (нем.)

Для определения произведения растворимости L Tl_2O_3 с помощью двух гальванич. цепей A и B измерены конц-ия ионов Tl^{3+} и Tl^{+} и pH в серии р-ров S, находящихся в контакте с Tl_2O_3 при 25°. Состав р-ров (в *моль/л*): $[Tl^{3+}] = c_3$, $[Tl^{+}] = c_1$, $[H^{+}] = h$, $[ClO_4^{-}] = 3{,}000$, $[Na^{+}] = (3{,}000 - 3c_3 - c_1 - h)$; $c_3 = 10^{-3} - 10^{-6}$, $h = 0{,}5 - 0{,}05$. Цепь A: Pt | р-р S | CE; цепь B: стеклянный электрод | р-р S | CE, где CE — полуэлемент Ag, AgCl | 0,010 M NaCl, 2,990 M $NaClO_4$ | 3,000 M $NaClO_4$. Измеренная зависимость $-^1/_3 \lg[Tl^{3+}]$ от pH выражается прямой с $pK = -2{,}34$, согласующейся с ур-нием р-ции $Tl^{3+} + {}^3/_2H_2O = {}^1/_2Tl_2O_3 + 3H^{+}$, $pK = \lg[Tl^{3+}] + 3pH = -2{,}34 \pm 0{,}1$. Исходя из ур-ния $Tl^{3+} + 3OH^{-} \rightleftarrows {}^1/_2Tl_2O_3 + {}^3/_2H_2O$ и учитывая, что $K_{H_2O} = 10^{-14,22 \pm 0,03}$ (в 3 M р-ре $NaClO_4$ при 25°), автор получает $L = [Tl^{3+}][OH^{-}]^3 = 10^{-45,0 \pm 0,2}$. Ч. Максимова

35410. **Оптимальные условия осаждения хлорида свинца. Часть II.** Тира (Condizioni optimum di pH per la precipitazione del cloruro di piombo. Nota II. Tira Sergio), Ricerca scient., 1957, **27**, № 9, 2782—2785 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Наибольшее выпадение $PbCl_2$ (с помощью HCl) из р-ров $Pb(CH_3COO)_2$, $Pb(NO_3)_2$ и $Pb(ClO_4)_2$ наблюдалось соответственно при pH 0,03; 0,02 и 0,2—0,3. Часть I см. РЖХим, 1955, 29087. Из резюме авторов

35411. **Изучение фазового равновесия системы гидроокись цинка — вода — сернистый ангидрид при 20°.** Егер (Studie fázové rovnováhy systému hydroxyd zinečnatý — voda — kysličník siřičity při teplotě 20°C. Jäger Lubomir), Chem. průmysl, 1957, 7, № 10, 544-545 (чешск.; рез. русск., англ.)

Изучалось фазовое равновесие системы $Zn(OH)_2$—H_2O—SO_2 при 20° (метод Штрейнмакерса). Постоянными являются лишь 2 твердые фазы, а именно: средний сернистокислый цинк, $ZnSO_3 \cdot 2^1/_2H_2O$, и основная соль, $2ZnSO_3 \cdot 3ZnO \cdot 3H_2O$. Оба в-ва были изолированы в чистом виде и аналитически подтвержден их состав. Эвтонич. точке соответствует содержание в р-ре 10 вес.% SO_2 и 10 вес.% ZnO. Равновесие между $Zn(OH)_2$ и основным сульфитом находится в области очень малых конц-ий SO_2 в жидкой фазе и поэтому не наблюдалось.

Резюме автора

35412. Физико-химическое исследование системы KNO_3—NH_4NO_3—H_2O. Зенин С. Н., Уч. зап. Бурят-Монг. гос. пед. ин-т, 1956, вып. 10, 63—83

Изучена электропроводность системы KNO_3—NH_4NO_3—H_2O при 18, 25, 30°. Данные представлены в виде таблиц и графиков. Уточнена область существования соединения $mKNO_3 \cdot nNH_4NO_3$, образующегося при указанных т-рах в пределах 6,5—20 вес.% KNO_3 и 36—52 вес.% NH_4NO_3.

Ю. Варшавский

35413. Изучение растворимости галогенидов, сульфата и нитрата цинка в водно-аммиачных растворах. Сообщение II. Область кристаллизации или высаливания аммиакатов. Уразов Г. Г., Мхитарян Р. С., Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, **10**, № 2, 83—96 (рез. арм.)

Изучена растворимость в системах H_2O—NH_3—X, где X—$ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnJ_2, $Zn(NO_3)_2$ и $ZnSO_4$ при 0° и 25°. В указанных системах при 0° кристаллизуются соединения $5ZnCl_2 \cdot 11NH_3 \cdot 2{,}5H_2O$ и $4ZnCl_2 \cdot 23NH_3 \cdot 3H_2O$, $ZnBr_2 \cdot 4NH_3$ и $ZnBr_2 \cdot 5{,}25NH_3 \cdot 0{,}5H_2O$, $ZnJ_2 \cdot 4NH_3 \cdot 1{,}5H_2O$ и $ZnJ_2 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4NH_3 \cdot 0{,}5H_2O$, при 25° кристаллизуются $5ZnCl_2 \cdot 11NH_3 \cdot 2{,}5H_2O$ и $ZnCl_2 \cdot 16NH_3 \cdot H_2O$, $ZnBr_2 \cdot 5{,}5NH_3$, $ZnJ_2 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$ и $ZnJ_2 \cdot 5NH_3 \cdot 0{,}5H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 4NH_3 \cdot 0{,}25H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot 2H_2O$. Термографич. методом установлено, что разложение указанных аммиакатов при нагревании происходит ступенчато, при этом зафиксированы соединения: для $ZnCl_2$ и $ZnBr_2$ тетра- и диамины, для ZnJ_2 тетра- и триамины, для $ZnSO_4$ весь ряд аммиакатов от тетрамина до моноамина. Аммиакаты $Zn(NO_3)_2$ плавятся без разложения, а затем полностью разлагаются с разложением нитрата цинка. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 20638.

С. Дракин

35414. Физико-химическое исследование сульфатов одновалентного таллия. Уразов Г. Г., Башилова Н. И., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 8, 1922—1937

Методом изотермич. растворимости исследована система Tl_2SO_4—H_2SO_4—H_2O при 25°. Изотерма растворимости имеет ветви кристаллизации Tl_2SO_4 (I) и инконгруэнтно растворимых $Tl_3H(SO_4)_2$ (II), $TlHSO_4$ (III) и $Tl_2H_4(SO_4)_3$. Для I установлено энантиотропное полиморфное превращение (ЭПП) при 500—505° и т. пл. 645°; II имеет ЭПП при 155—159° и плавится с разложением по перитектич. р-ции. III имеет три ЭПП и плавится без разложения при 124—128°, при этом α-форма (игольчатые кристаллы) является устойчивой ниже 40—49°. При обычных условиях III кристаллизуется в α- и β-модификациях, причем при этих т-рах β-III метастабилен. Дано кристаллооптич. описание исследованных сульфатов таллия.

Н. Афонский

35415. Исследование системы $Cu(OH)_2$—H_3BO_3—H_2O. Кешан А. Д., Хадорченко В. В., Zinātn raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, **15**, 237—246

В системе $Cu(OH)_2$—H_3BO_3—H_2O в зависимости от конц-ии борной к-ты в р-ре образуются 3 метастабильных бората меди состава: $2CuO \cdot B_2O_3 \cdot 15H_2O$; $3CuO \cdot 2B_2O_3 \cdot 6H_2O$; $2CuO \cdot B_2O_3 \cdot 17H_2O$. В жидкой фазе они образуются в дисперсном состоянии, при высушивании превращаются в стекловидные в-ва. В маточных р-рах все метастабильные бораты меди переходят через различные промежутки времени (от 4 месяцев до 4—5 лет) в борат меди состава $2CuO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$, который обладает, вероятно, микрокристаллич. структурой, так как после высушивания остается порошкообразным.

Из резюме авторов

35416. Некоторые исследования многокомпонентных систем, содержащих редкоземельные элементы. Миронов Н. Н., Односевцев А. И., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 9, 2202—2207

Методом потенциометрич. титрования исследованы процессы осаждения гидроокисей Ti, Fe, Al, Ce и La из многокомпонентных систем при изменении pH среды аммиаком и приведены вычисленные значения произведений активности для этих гидроокисей при осаждении их в системе соль — к-та — вода — гидрат окиси аммония. Вследствие соосаждения, основной причиной которого является образование коллоидов, область осаждения каждой гидроокиси в многокомпонентной системе расширяется в сравнении с вычисленной по ур-нию Коренмана (Ж. общ. химии, 1951, 21, 1, 10) и колеблется от 3 до 6 ед. pH. Показана возможность отделения Ce и La от Ti, Fe, Al путем фракционного осаждения аммиаком из р-ра, не содержащего фосфат-ионов.

И. Васильева

35417. Дифференциальный термический анализ гидразида изоникотиновой кислоты в присутствии металлов, окисей и солей. Пиризи (Analisi termodifferenziale dell'idrazide dell'acido isonicotinico in presenza di metalli, ossidi e sali. Pirisi Renzo), Rend. Seminar. Fac. sci. Univ. Cagliari, 1955, **25**, № 1-2, 88—95 (итал.)

На термограмме чистого гидразида изоникотиновой к-ты (I) наблюдается эндотермич. эффект при ~170°, соответствующий т-ре плавления; в-во устойчиво до 500°. Добавления Cu и CuO не влияют существенно на вид термограмм. При добавлении $CuSO_4$ появляется добавочный эндотермич. эффект между 110 и 140° (с максимумом при 120°). При добавлении Zn появляется экзотермич. пик при ~160°. HgO вызывает экзотермич. пик при 130°, причем сохраняется эффект плавления при ~170°. В системе $FeCl_3$—I наблюдается небольшой экзотермич. пик при ~60° и два эндотермич. эффекта: при ~130° и т-ре плавления.

Н. Туркевич

35418. Молекулярные постоянные и макрофизические свойства смесей. I. Вязкость жидких бинарных смесей. Луцкий А. Е., Обухова Е. М. Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 8, 1693—1703 (рез. англ.)

Капиллярным вискозиметром Оствальда измерены вязкости (при разных конц-иях и т-рах) бинарных смесей, состоящих из бензола, хлороформа или ацетона и членов различных рядов соединений изологов, гомологов, изопериодич. соединений, замещенных, а также смесей метамеров CH_2COOCH_5 и $C_2H_5COOCH_3$ и изопериодич. соединений $C_6H_5COCH_3$ и $C_6H_5NO_2$. Предложенные авторами ф-лы, связывающие вязкость жидких бинарных смесей со свойствами микрочастиц (размер, форма, масса, поляризуемость, дипольный момент и т. д.), образующих эти смеси (при P и $T = \text{const}$), хорошо согласуются с эксперим. данными. Эти зависимости, отражающие суммарное влияние свойств молекул на вязкость смеси, могут служить критериями состава частиц в смеси.

С. Бык

35419. Физико-химические исследования систем тетрахлориды циркония и гафния с метиловым спиртом. Шека, Войтович (Фізико-хімічні дослідження систем: тетрахлориди цирконію і гаф-

нію з метиловим спиртом. Шека І. А., Войтович Б. А.), Доповіді АН УРСР, 1957, № 6, 566—568 (укр.; рез. русск., англ.)

Изучены процессы алкоголиза в системах $ZrCl_4$—CH_3OH и $HfCl_4$—CH_3OH; определена плотность, вязкость и электропроводность указанных систем в широком интервале конц-ий и т-р. Обнаружено образование соединений $ZrCl_4 \cdot 2CH_3OH$ и $HfCl_4 \cdot 2CH_3OH$. На основании полученных результатов объяснены некоторые процессы адсорбционного разделения циркония и гафния. Резюме авторов

35420. **Растворимость трифенилталлия, -галлия, -индия, -алюминия и -бора, а также ртутьдифенила и бифенила в органических растворителях.** Штромейер, Хюмпфнер (Die Löslichkeiten von Triphenylthallium, -Gallium, -Indium, -Aluminium und -Bor sowie Diphenylquecksilber und Biphenyl in organischen Lösungsmitteln. Strohmeier Walter, Hümpfner Karlheinz), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2339—2341 (нем.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 9847), определена растворимость трифенилпроизводных Tl, Ga, In, Al и B, ртутьдифенила и бифенила в гептане, бензоле, диоксане, этиловом эфире и хлороформе и трифенилалюминия в ксилоле при 20° с точностью ±1%. Результаты сведены в таблицу. Описаны методы приготовления и очистки соответствующих металлорганич. соединений. Г. Бабкин

35421. **Взаимодействие мочевины с сульфатами двухвалентных металлов. I. Изотермы 0°, 30 и 45° системы: вода — мочевина — сульфат магния.** Сулайманкулов К., Дружинин И. Г., Бергман А. Г., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 11, 2668—2675

Исследованы изотермы взаимной растворимости системы вода — мочевина — сульфат магния при 0°, 30 и 45°. При 30 и 45° установлены ветви соединений состава $MgSO_4 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot 3H_2O$. С повышением т-ры расширяется область выделения соединения. При 0° общий характер изотермы указывает на наличие комплексообразования в жидкой фазе, что подтверждается изотермами 0° уд. веса и внутреннего трения. При длительном выдерживании насыщ. р-ра с донными фазами при комнатной т-ре получены кристаллы состава $MgSO_4 \cdot 4{,}1CO(NH_2)_2 \cdot H_2O$. Резюме авторов

35422. **Физико-химический анализ тройной системы мочевина — уксусная кислота — монохлоруксусная кислота.** Боховкин И. М., Боховкина Ю. И., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 12, 3255—3259

Методом термич. анализа исследована система мочевина — уксусная к-та — монохлоруксусная к-та. Построена плоская диаграмма плавкости этой системы. Установлено существование в системе 6 областей кристаллизации: три области чистых компонентов и три — кристаллизации двойных соединения $CO(NH_2)_2 \cdot 2CH_3COOH$, $CO(NH_2)_2 \cdot 2CH_2ClCOOH$ и $CO(NH_2)_2 \cdot CH_2ClCOOH$. Образование хим. соединения не наблюдается. Подтверждается сделанный ранее вывод (РЖХим, 1956, 74381; 1957, 18536, 40629), что взаимодействие между мочевиной и уксусной к-той и ее хлорпроизводными усиливается по мере увеличения кол-ва атомов хлора в радикале уксусной к-ты. Образующиеся в бинарных системах соединения в случае тройной системы проявляются более отчетливо. Резюме авторов

35423. **Вязкость систем, образуемых монохлоруксусной кислотой с различными растворителями.** Тарталовская В., Сб. научн. работ. Ленингр. ин-т сов. торговли, 1957, вып. 11, 116—123

Измерена вязкость η систем $CH_2ClCOOH$ (I) — C_6H_6 при 40, 50 и 60°, I — $C_6H_5CH_3$ при 40 и 60°, I — HNO_3 при 0 и 25° ($\eta = f(x)$ — монотонные кривые; x — состав смеси), I — H_2SO_4 при 20, 40 и 80° и I — H_2O при 25 и 60° ($\eta = f(x)$ проходит через максимум). Отмечена связь формы кривых изотерм η с характером взаимодействия между компонентами. Ю. Кесслер

35424. **Изменение объема при смешении в системе циклогексан — *н*-гептан — бензол.** Сангхви, Кей (Volume changes on mixing in the cyclohexane — *n*-heptane — benzene system. Sanghvi Manoj Kumar D., Kay Webster B.), Chem. Engng Sci., 1956, 6, № 1, 10—25 (англ.; рез. франц.)

Исследовано увеличение объема Δ при смешении в системе циклогексан (I) — *н*-гептан (II) — бензол (III) при 15,6 и 37,8°. Δ достигает максимума в 0,7% для смеси состава I : II : III = 45 : 10 : 45 вес.%. Из бинарных систем при 15,6° система I—III дает наибольшее Δ (0,7%), а I—II наименьшее (максимум 0,3%). Для системы II—III максим. Δ = 0,54%. При повышении т-ры до 37,8° эти величины несколько уменьшаются. Получено удовлетворительное соответствие между эксперим. данными и величинами, рассчитанными по ур-ниям для регулярных р-ров. Отклонение рассчитанных величин от эксперим. составляет ~ 1,5%, т. е. лежит в пределах эксперим. ошибок. В. Щекин

См. также: Фазовые переходы 35163, 35196, 35197, 35199, 35216, 35242, 35255, 35259, 35631, 35653, 35697. Термохимия 35094, 35095, 35590, 35701. Термодинамика: кристаллов 35179; жидкостей 35161, 35287; р-ров 35515, 35517, 35519, 35530. Равновесия 35118, 35127, 35429, 35454, 35521, 35567, 35670, 35900. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 35251, 35463, 35535, 35557, 35695, 36582; неорганич. 35195, 35247, 35249, 35539, 36793, 36795, 36943, 35628; органич. 35574, 35665, 35948, 35964, 35965. Приборы и методы 35841, 35958, 36002, 36003, 36013—36015. Ректификация многокомпонентных смесей 36478, 36482. Экстракция в системе жидкость — жидкость 36487. Термодинамика кривых поверхностей 35572

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

35425. **О связи энергий активации для реакций в газовой фазе.** Тротман-Диккенсон (Energy relations for gas reactions. Trotman-Dickenson A. F.), Chemistry and Industry, 1957, № 37, 1243-1244 (англ.)

Для двух групп из 17 радикальных р-ций типа $CX_3\cdot + RH \rightarrow CX_3H + R\cdot$ (X—H или F) установлена линейная зависимость между логарифмами констант скоростей. Дается элементарное объяснение этому факту на основе теории переходного комплекса; предполагается, что разность энтропий активации для р-ций радикалов $CH_3\cdot$ и $CF_3\cdot$ с молекулой RH постоянна. Е. Никитин

35426. **К теории применения радиоактивных индикаторов в кинетике.** Гуэррески (Contributo teorico per l'impiego degli indicatori radioattivi nella cinetica. Guerreschi Luigi), Ricerca scient., 1957, 27, № 8, 2455—2467 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Дается математич. трактовка кинетики изотопного обмена, протекающего по бимолекулярному механизму в ходе обратимой хим. р-ции 1-го порядка в гомог. системе. Составлена система дифференциальных

ур-ний и дано их общее решение, выражающее константы скорости хим. превращения и обмена как функции времени, скоростей р-ции и изотопного обмена. Дан способ численной обработки эксперим. данных, позволяющий определять константы скорости хим. р-ции и обмена при неблагоприятном соотношении скоростей этих процессов. В. Щекин

35427. **Кинетика нестационарных процессов на границе раздела жидкость — газ. I. Кинетика нестационарного процесса испарения воды. Товбин М. В., Савинова Е. В.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 11, 2445—2452 (рез. англ.)

Предложен метод измерения скорости испарения (w) H_2O с поверхности движущейся струи в токе сухого газа (воздух, H_2 и др.), позволяющий изучать кинетику испарения при чрезвычайно коротких временах контакта (τ 0,0015—0,0200 сек.) жидкой и газовой фазы (меньших, чем время, необходимое для установления стационарного диффузионного режима испарения). Кол-во H_2O, уносимое струей газа за время t, определялось по привесу трубок, заполненных ангидроном, после пропускания через них увлажненного газа. По мере увеличения τ w сначала увеличивается, достигает максимума, а затем начинает падать, постепенно приближаясь к постоянному значению, характерному для процесса при стационарных условиях. С уменьшением τ при 15—45° кажущаяся энергия активации (*ккал/моль*) нестационарного процесса испарения возрастает от 8 при τ 0,0200 сек. до 11 при τ 0,0015 сек. Предполагается, что в момент образования свежей поверхности H_2O испаряющиеся молекулы идут на создание переходного межфазового самоадсорбционного слоя (МСС) и практически не попадают в ток газа, омывающего жидкость. По мере увеличения τ МСС заполняется, и все большее кол-во паров из него переходит в газовую фазу. Таким образом, испарение рассматривается как процесс десорбции паров из МСС. Величина МСС H_2O при 25° равна $3{,}3 \cdot 10^{-9}$ *г-моль/см²*. Г. Королев

35428. **Реакции распада свободных радикалов формила и ацетила. Калверт** (The decomposition reactions of the formyl and acetyl free radicals. Calvert Jack G.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 9, 1206—1213 (англ.)

На основании анализа ряда работ сделан вывод, что в настоящее время не представляется возможным выбор между верхними ($E_1 \approx 15$; $E_2 \approx 18$ *ккал/моль*) и нижними ($E_1 \approx 15$; $E_2 \approx 10$ *ккал/моль*) значениями энергий активации (E) р-ций $HCO + M \rightarrow H + CO + M$ (1) и $CH_3CO(+M) \rightarrow CH_3 + CO(+M)$ (2), хотя наибольшее число аргументов указывает на справедливость нижних значений. Энергии (D) C—C и C—H связей для ряда альдегидов и кетонов, рассчитанные в предположении, что справедливы нижние значения E, значительно превосходят D, рассчитанные в предположении, что справедливы верхние значения E, причем D для CH_3—CHO (86 *ккал/моль*) и для CH_3—$COCH_3$ (83 *ккал/моль*) близки к величине D для CH_3—CH_3 (86 *ккал/моль*). Г. Королев

35429. **Энергетика боранов. II. Кинетические следствия равновесия $B_2H_6 \rightleftarrows 2BH_3$. Замечания по разложению OC:BH_3. Бауэр** (Energetics of the boranes. II. Kinetic consequences of the diborane — borane equilibrium. Comments on the decomposition of OC:BH_3. Bauer S. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 22, 5775—5782 (англ.)

В предположении, что равновесие $B_2H_6 \rightleftarrows 2BH_3$ играет определяющую роль в р-циях B_2H_6 и скорость ассоциации BH_3 равна скорости рекомбинации CH_3 ($k_{acc} \approx 10^{14}$ *мл · моль*$^{-1}$ · *сек*$^{-1}$), из анализа 6 кинетич. исследований, связанных с диссоциацией B_2H_6, получен верхний предел теплоты диссоциации ΔH B_2H_6 в двух случаях $\Delta H < 33$ и 30 *ккал*, что хорошо согласуется с термодинамич. величиной ΔH, равной $28{,}4 \pm 2$ *ккал*. Показано, что принятый механизм разложения $OCBH_3$ не подтверждается найденными пределами величины ΔH. Предлагается механизм разложения $OCBH_3$, в котором стадия $OCBH_3 \rightarrow BH_3 + CO$ является определяющей. Часть I см. РЖХим, 1957, 3461. Ф. Дьячковский

35430. **Диссоциация ионов CO^+ и CO^{2+} при столкновении с нейтральными молекулами. Мелтон, Уэлс** (Dissociation of CO^+ and CO^{++} ions by collision with neutral molecules. Melton C. E., Wells G. F.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 5, 1132—1141 (англ.)

На 60° масс-спектрометре изучалась диссоциация ионов CO^+ и CO^{2+}, ускоренных до энергий 1000—5000 *эв*, при столкновениях с нейтр. молекулами He, Co. A, H_2 и Kr. Показано, что диссоциация $CO^+ \rightarrow C^+ + O$ и $CO^+ \rightarrow O^+ + C$ происходит путем перехода кинетич. энергии иона CO^+ в колебательную энергию. С ростом кинетич. энергии CO^+ относительный выход ионов C^+ или O^+ растет, подобно тому как это происходит при диссоциативной ионизации электронным ударом. В опытах с изменением давления нейтр. газа в анализаторе показано, что диссоциация происходит в одно столкновение по схеме $CO^{2+} + M \rightarrow C^+ + O + M^+$. Эта р-ция происходит за счет электронной, а не кинетич. энергии CO^{2+}. Поэтому диссоциация не наблюдается, если потенциал ионизации $I(M) > I(CO^+) - D(CO^+)$. Аналогично, процесс $CO^{2+} + M \rightarrow CO^+ + M^+$ идет лишь в том случае, если $I(CO^+) > I(M)$. Е. Франкевич

35431. **Определение констант скоростей при низких концентрациях. II. Реакция между NO и O_3 в воздухе при комнатной температуре. Форд, Дойл, Ендоу** (Rate constants at low concentrations. II. Reaction between nitric oxide and ozone in air at room temperature. Ford H. W., Doyle G. J., Endow N.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1337 (англ.)

Исследован фотолиз (λ 3660 A) NO_2 в воздухе при конц-ии $1 \cdot 10^6$ в струе при 1 *ата* и 29° в присутствии и в отсутствие O_3. Предполагаемый механизм р-ции: 1) $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$; 2) $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (быстрая стадия); 3) $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$. $K_3 = 3 \cdot 10^7$ *л/моль сек*$^{-1}$. Часть I см. РЖХим, 1958, 13794. С. Поляк

35432. **К вопросу об оптимальной концентрации кислорода при окислении окиси азота. Каганский И. М.,** Сб. научн. тр. Ереванск. политехн. ин-т, 1957, № 16, 91—104

Показано, что в гомог. хим. р-циях, протекающих в проточных системах с непрерывной дозировкой одного из исходных компонентов, максимум скорости р-ции не соответствует максимуму превращения (МП) рассматриваемого компонента. При установлении оптимальной конц-ии O_2 при окислении NO, по мнению автора, правильнее анализировать условия МП. Показано, что МП NO соответствует условие $c/2$, минимуму окислительного объема (или максимуму интенсивности) — условие $c/3$ (где c — конц-ия O_2 в обогащенном воздухе, добавляемом в реакционную систему). Технологически целесообразно поддерживать оптимальную конц-ию $c/3$. Г. Королев

35433. **Ингибирующее действие перекиси водорода на второй предел воспламенения водород-кислородных смесей. Жигер, Лю** (Inhibition by hydrogen peroxide of the second explosion limit in hydrogen—oxygen mixtures. Giguère Paul A., Liu I. D.),

J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 18, 5073-5074 (англ.)

Добавление H_2O_2 уменьшает 2-й предел воспламенения смеси H_2-O_2 в 10 раз сильнее, чем равные добавки воды. При 458° и конц-ии H_2O_2 0,04 мол.% воспламенения не происходит. З. Майзус

35434. **Кинетика термического распада газообразного метил-*н*-пропилкетона. Уэринг, Гарик** (The kinetics of the thermal decomposition of gaseous methyl *n*-propyl ketone. Waring Chas. E., Garik Vladimir L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5198—5203 (англ.)

Термический распад (ТР) метилпропилкетона (I) при 500—570° и давл. 10—200 *мм* рт. ст. следует 1-му порядку. Р-ция ингибируется C_3H_6, что указывает, по мнению авторов, на ее цепной характер. Добавки C_3H_6 уменьшают скорость ТР до предельной величины, зависящей от парц. давления **I**. Из соотношения скоростей ингибированной (1) и неингибированной (2) р-ции длина цепи оценена равной 20—25. Энергия активации (*ккал/моль*) равна соответственно для (1) 51, 75, для (2) 56, 20. Продукты р-ций (1) и (2) идентичны. Добавки NO, так же как и в случае ТР ацетона (Winkler C. A., Hinshelwood C. N., Proc. Roy. Soc., 1935, 149, 340; Smith R. E. Hinshelwood C. N., Proc. Roy. Soc., 1944, **A183**, 33) и метилэтилкетона (Waring C. E., Mutter W. E., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 4073, РЖХим, 1956, 77578) ускоряют р-цию, в отличие от ингибирующего действия NO при ТР диэтилкетона (Waring C. E., Barlow C. S., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1519; РЖХим, 1957, 14744). Авторы считают, что ускоряющее действие NO связано с р-циями NO с радикалами CH_3 или CH_3CO. Предлагается цепной механизм ТР **I** с участием радикалов CH_3, приводящий к брутто-уравнению $2CH_3COCH_2CH_2CH_3 \rightarrow 3CH_4 + 2CO + C_2H_4 + C_3H_6$, согласующемуся с составом и кол-вом продуктов р-ции. З. Майзус

35435. **Термическое разложение ацетальдегида в реакторе непрерывного действия. Кинетический анализ. Нильсен** (Termisk spalting av actaldehyd i en kontinuerlig reaktor. En kinetisk analyse. Nilsen Hallvard), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1957, 17, № 9, 149—153 (норв.; рез. англ.)

Изучалось термич. разложение CH_3CHO на CH_4 и CO в аппаратуре заводского масштаба при 430—530°. Получено кинетич. ур-ние 1,5-ного порядка для р-ции в струе при постоянных т-ре и давлении. Это ур-ние применимо для определения константы скорости р-ции k из эксперим. данных. Найдено, что $\lg k = -11\,756/T + 16,062$. Резюме автора

35436. **Элементарные реакции при медленном газофазном окислении. Типпер** (Elementary reactions in gas-phase slow combustion. Tipper C. F. H.), Quart. Revs. London Chem. Soc., 1957, **11**, № 4, 313—338 (англ.)

Обзор. Библ. 120 назв. Х. Б.

35437. **Ингибирование окисления ацетальдегида алифатическими аминами. Каллис, Уоддингтон** (The inhibition of acetaldehyde oxidation by aliphatic amines. Cullis C. F., Waddington D. J.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 10, 1317—1325 (англ.)

Вторичные и третичные амины являются более эффективными ингибиторами окисления CH_3CHO при 124—178°, чем первичные амины. В случае первичных и третичных аминов наблюдается линейная зависимость периода индукции (τ) от давления ингибитора, для вторичных аминов τ пропорционален квадрату конц-ии ингибитора. Увеличение поверхности реакционного сосуда в 25 раз приводит к ускорению р-ции в 2 раза. Диэтиловый эфир C_2H_5Cl и диэтилсульфат не являются ингибиторами р-ции. Авторы высказывают 2 предположения о механизме ингибирующего действия аминов: 1) амины препятствуют зарождению цепей на стенках сосуда или 2) происходит р-ция ингибитора с радикалом CH_3CO, в результате которой образуются стабильные радикалы ингибитора, неспособные продолжать цепь. З. Майзус

35438. **О температурном максимуме скорости присоединения HCl к пропилену и этилену. Ноллер, Вольфф** (Über ein Temperaturmaximum der Geschwindigkeit bei der Addition von HCl an Propylen und Äthylen. Noller Heinrich, Wolff Herbert), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **13**, № 3-4, 255—259 (нем.)

Скорость (v) катализированного хлоридами щел.-зем. элементов присоединения HCl к C_3H_6 (с образованием исключительно *изо*-C_3H_7Cl) и к C_2H_4 проходит через максимум (при 150 — 200°) при увеличении т-ры. Предложено объяснение этого явления на основе выражения $v = k_1P_{HCl}\,P_{I} - k_2P_{II}$, где P_{HCl}, P_{I} и P_{II} — парц. давления HCl, олефина и алкилхлорида соответственно, k_1 и k_2 — константы скорости присоединения и отщепления HCl. В случае катализатора хлористого кальция $k_1 = 0,49$ exp $(-6600/RT)$ $(мм/мин.)^{-1}$, $k_2 = 7,9\cdot10^7$ exp $(-18250/RT$ мин$^{-1}$. Г. Королев

35439. **Замечания о связи между константами скоростей реакций в жидкой фазе и физическими свойствами растворителя. Дюбуа, Бартель** (Remarques sur les relations entre la constante de vitesse des réactions en phase liquide avec les grandeurs physiques du solvant. Dubois Jacques-Emile, Barthel Josef), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 18, 1531—1533 (франц.)

При сравнении констант скоростей одной и той же р-ции в различных р-рителях изменение константы скорости фактически зависит только от изменения эффективной энергии активации — энергии образования переходного комплекса. В частности, при р-ции между сильно полярными молекулами или ионами изменение эффективной энергии активации связано в основном с электростатич. силами. Е. Никитин

35440. **Влияние газовой фазы на протекание катионного обмена в системе серебро — сульфат меди. Баррейра, Бринкис** (Influencia de la fase gaseosa en el comportamiento del canje cationico en el sistema plata/sulfato cuprico. Barreira F., Brinquis María del Carmen), An. Real soc. esp. fis. y quím., 1957, **B53**, № 9-10, 663—666 (исп.; рез. англ.)

Исследованием ионного обмена в системе Ag (меченое Ag^{110}) — 0,2 н. $CuSO_4$ в атмосфере Ar и воздуха показана идентичность результатов в обоих случаях и отсутствие влияния O_2 на обмен между металлом и электролитом. В. Щекин

35441. **Роль иона хлора в реакции $Fe(3+) + Sn(2+)$. Дьюк, Питерсон** (The role of chloride ion in the ferric-stannous reactions. Duke Frederick R., Peterson Norman C.), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, **32**, № 1, 89—93 (англ.)

Скорость р-ции $Fe^{3+} + Sn^{2+}$, катализированной ионом Cl^- подчиняется ур-нию $k_2f(c) = 8,7\cdot10^4c^4 + 26\cdot10^4c^5$ где k_2 — константа скорости 2-го порядка, c — конц-ия иона Cl^-. См. также J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 3045. В. Пикаева

35442. **Кинетика реакции разложения тиосульфата железа (3+). Часть I. Патнаик, Нанда, Бакши** (The kinetics of the ferric thiosulphate reaction. Part I. Patnaik D., Nanda C., Bakshi K.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 9, 643—649 (англ.)

При р-ции $2Fe^{3+} + 2S_2O_3^{2-} = 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$ образуется окрашенный промежуточный комплекс $FeS_2O_3^+$

(I), разлагающийся по автокаталитич. закону (РЖХим, 1957, 44294). Кинетика разложения I исследована спектрофотометрически при 25° и разной ионной силе р-ра. Начальная скорость следует 1-му порядку по Fe^{3+} и 2-му по $S_2O_3^{2-}$. Максим. скорость следует 2-му порядку по I. При увеличении ионной силы р-ра скорость р-ции уменьшается. Результаты находятся в хорошем согласии с предложенным ранее механизмом (РЖХим, 1956, 42657), предусматривающим образование 2-го промежуточного комплекса $Fe(S_2O_3)_2^-$ и состоящим из бимолекулярных р-ций между противоположно заряженными ионами и ионными парами. А. Ревзин

35443. Индукционные эффекты при окислении бисульфат-иона при pH 4. Боттомли, Каллен (Induction effects in the oxidation of bisulphite ion at pH 4. Bottomley G. A., Cullen W. R.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4592—4595 (англ.)

Путем объемных определений O_2 по ходу р-ции изучено окисление HSO_3^- во фталато-буферных р-рах (pH 4) при 25°. Кинетика р-ции следует автокаталитич. закону. Добавки Cu^{2+} и особенно Mn^{2+} катализируют, а $K_4Fe(CN)_6$ ингибируют окисление. Прекращение подачи O_2 в реакционную систему на время τ от нескольких минут до нескольких дней приводит к изменению характера кинетич. кривой при возобновлении подачи O_2. При достаточно больших τ р-ция после прерывания не идет совсем а при достаточно малых τ протекает по той же кинетич. кривой, которая имела место до прерывания. По мнению авторов, во время τ происходит дезактивация катализаторов при взаимодействии с HSO_3^-, причем в тех случаях, когда катализаторы не вводились в реакционную систему перед опытом, предполагается, что р-ция катализируется следами их, всегда содержащимися в исходных реагентах. При возобновлении подачи O_2 сначала происходит регенерация катализаторов, которая приводит затем к возобновлению р-ции. Г. Королев

35444. Фронтальное течение реакции окисления сульфита йодатом. Эпик П. А., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, 20, 100—107

Изучена кинетика р-ции $JO_3^- + 3HSO_3^- = J^- + 3SO_4^{2-} + 3H^+$ при 15° и разных pH. Скорость р-ции сильно возрастает с уменьшением pH, т. е. р-ция автокаталитична относительно H^+. При равных конц-иях исходных реагентов в результате р-ции происходит уменьшение pH на 0,6—0,7 при начальном pH 11,4—9,2 и на 4,3—4,5 при начальном pH 7,2—6,8. Изученная р-ция аналогично р-ции JO_3^- с H_3AsO_3 имеет фронтальный характер (РЖХим, 1956, 18788), но частично протекает сразу же во всем объеме реакционного р-ра. Р-ция начинается на поверхности и распространяется фронтально вниз с нарастающей скоростью. Фронтальная скорость увеличивается с уменьшением pH и несколько понижается с ростом диаметра сосуда. Скорость других автокаталитич. р-ций в жидкой гомог. среде также может быть неодинаковой в различных частях этой среды. А. Ревзин

35445. Окисление сульфата олова воздухом в растворах при электролизе. Ито, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 9, № 3, 348—352 (японск.)

При электролизе р-ров $SnSO_4$ (5 *г* Sn^{2+} в 1 *л*) в присутствии $CuSO_4$ (20 *г* Cu^{2+} в 1 *л*) и H_2SO_4 (50 *г/л*) на Cu-электродах при 200° с пропусканием и без пропускания O_2 (50 *см*^{3} в 1 мин.) через р-р определялось изменение содержания Sn^{2+} в р-ре. $Fe_2(SO_4)_3$ подавляет окисление Sn^{2+}, хотя влияние слабее, чем при окислении в отсутствие электролиза. $Ti(SO_4)_2$ и C_6H_5OH также снижают скорость окисления, хотя значительно меньше, чем $Fe_2(SO_4)_3$. H_2O_2, образующаяся при электролизе, окисляет Sn^{2+} и восстанавливает Fe^{3+}.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 14, 10275. К. Л.

35446. О кинетике взаимодействия жидкой четырехокиси азота с азотной кислотой. Атрощенко В. И., Ефимов В. Т., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 5, 675—683 (русск.)

Изучено взаимодействие жидкой N_2O_4 с водн. р-рами HNO_3 и O_2 при 50—90° и давл. 5—50 *атм* в автоклаве непрерывного действия с тарельчатой колпачковой насадкой. Скорость образования HNO_3 зависит от отношения $N_2O_4:H_2O$ и т-ры. Предполагается, что лимитирующей стадией является гидролиз растворенной NO_2: $2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$. Общая скорость р-ции подчиняется ур-нию $d[NO_2]/dt = k[NO_2]^2[H_2O]$. Для расчета процесса найдены зависимости k от т-ры (t в °C) и давления (P в *атм*): при 50° $k \cdot 10^3 = 0{,}18\,P - 1{,}2$; при 70° $k \cdot 10^3 = 0{,}18\,P - 0{,}3$; при 90° $k \cdot 10^3 = 0{,}18\,P + 6{,}12$; при 50 *атм* $k \cdot 10^3 = 32{,}85 - 0{,}872\,t + 0{,}00736\,t^2$; при 25 *атм* $k \cdot 10^3 = 27{,}11 - 0{,}842\,t + 0{,}00734\,t^2$; при 10 *атм* $k \cdot 10^3 = 23{,}87 - 0{,}811\,t + 0{,}00703\,t^2$. А. Гагарина

35447. Изучение реакции Эдера. Часть I. Сенсибилизация галогенами. Мурти, Рао (Studies on eders reaction. Part I. Sensitisation by halogens. Murty K. S., Rao G. Gopala), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **207**, № 3-4, 167—179 (англ.)

Сенсибилизированное галогенами восстановление $HgCl_2$ до каломели оксалатом NH_4 изучалось на солнечном свету в пределах конц-ий $5 \cdot 10^{-6}$—$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ *M* для Cl_2, $5 \cdot 10^{-6}$—10^{-2} *M* для Br_2 и 10^{-5}—$5 \cdot 10^{-3}$ *M* для J_2. Предлагается следующая схема для сенсибилизированного процесса: $Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl + Cl$; $Cl + C_2O_4^{2-} \rightarrow C_2O_4^- + Cl^-$; $C_2O_4^- + HgCl_2 \rightarrow 2CO_2 + HgCl^* + Cl^-$; $HgCl^* + HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + Cl$. При более высоких конц-иях галогенов наблюдается ингибирующее действие. Если смесь оксалата, $HgCl_2$ и J_2 подвергается действию света в атмосфере N_2, то время восстановления $HgCl_2$ уменьшается. В. Пикаева

35448. Кинетика образования фтористого натрия при взаимодействии фтористого кальция с содой. Смирнов М. Н., Тр. Всес. н.-и. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 40, 164—170

Исследовалась кинетика образования NaF при спекании плавикового шпата с содой и кремнеземом. Термич. обработка шихты из CaF_2 и Na_2CO_3 с мол. отношением 1 : 1 производилась в Pt-тиглях в силитовой печи. Содо-фторкальциевая смесь плавится при т-ре 550 ± 5°. Взаимодействие в расплаве по р-ции $CaF_2 + Na_2CO_3 = 2NaF + CaO + CO_2$ начинается при 700°, но с заметной скоростью протекает при т-ре выше 900°. Р-ция образования NaF подчиняется ур-нию 1-го порядка. Температурная зависимость константы скорости K в интервале т-р 700—1100° подчиняется ур-нию Аррениуса $\ln K = 10{,}94 - 29\,700/RT$. В. Пикаева

35449. Окисление трехокисью хрома. IV. Количественное изучение окисления метилциклогексана, катализируемого кислотами. Рочек (Oxydationen mit Chromtrioxyd. IV. Die quantitative Untersuchung der säurekatalysierten Oxydation des Methylcyclohexans. Roček J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1509—1518 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 47418.

35450. Кинетика реакции перманганата с молочной кислотой. II. Сенент, Рамос, Санс. III. Комплекс манганата с молочной кислотой. Сенент, Рамос (Cinetica de la reaccion permanganato-lactico. II. Senent S., Ramos L., Sanz H. III. El complejo láctico-mangánico. Senent S., Ramos L.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, **B53**, № 9-10, 573—582; 583—588 (исп.; рез. англ.)

II. Исследованием кинетики окисления молочной к-ты (I) р-ром $KMnO_4$ в присутствии сильных минер. к-т (HCl, HNO_3, H_2SO_4) установлен 2-стадийный автокаталитич. механизм р-ции. Первая стадия, ведущая к образованию промежуточного комплекса I + Mn^{3+}, характеризуется переходом фиолетовой окраски смеси в желтую и протекает по 1-му порядку относительно MnO_4^-; константа скорости, равная 0,04—0,08 сек.$^{-1}$, является функцией конц-ии применяемой к-ты, но не зависит от ее природы так же, как и энергия активации, равная $\sim$ 13,6 *ккал/моль*. Скорость р-ции этой стадии измерялась спектрофотометрически. Первая стадия р-ции не наблюдается в присутствии большого избытка I или Mn^{2+}; желтое окрашивание появляется моментально, и колориметрич. наблюдение разложения комплекса Mn^{3+} + I показывает, что р-ция протекает по 1-му порядку относительно комплекса. Константы скорости линейно возрастают с конц-ией к-ты (H_2SO_4, HCl, HNO_3). Скорость их изменения зависит от т-ры и природы к-ты. Ионы Mn^{2+} замедляют скорость р-ции. Энергия активации не зависит от природы и конц-ии к-ты и равна 23,8 *ккал*. На основании полученных данных считается, что р-ция протекает через стадии образования промежуточных степеней окисления Mn и промежуточного комплекса с участием I и Mn^{3+}. Одновременно происходит медленное окисление I в пирувиновую к-ту (II), быстро восстанавливающую MnO_4^- с образованием ионов Mn^{2+}, действующих автокаталитически, и ионов Mn^{3+}, нестабильных и образующих комплекс с I. Указанная схема подтверждается фактом большей скорости окисления II перманганатом по сравнению с I.

III. На основании данных спектрофотометрич. исследования (в видимой части спектра) промежуточного комплекса, образующегося при р-ции окисления I $KMnO_4$, сопоставления спектров поглощения комплекса со спектрами поглощения других аналогичных образований и рассмотрения возможных схем р-ции наиболее вероятным считается существование комплекса в виде нестабильного одновалентного катиона А.

```
CH₃ — CH — O\       /O — C = O
      |      >Mn+<        |            A
O  =  C  —— O/       \O — CH — CH₃
```

При спектрофотометрировании учитывалась кинетика разложения комплекса. В. Щекин

35451. **Механизм реакции Fe^{2+}, H_2O_2 и глицина в аэробных водных растворах. Максуэлл, Питерсон** (A mechanism for the reaction of Fe++, H_2O_2 and glycine in an aerobic aqueous solution. Maxwell Charles R., Peterson Dorothy C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 19, 5110—5117 (англ.)

Изучена кинетика р-ции Fe^{2+}, H_2O_2 и глицина (I) в водн. р-рах, насыщенных O_2 при pH 2,8—4,6 и т-рах 1—36°. В пробах, отбираемых по ходу р-ции, определялось обычными хим. методами содержание H_2O_2, Fe^{2+} и основных продуктов р-ции — NH_3 и глиоксалевой к-ты (II). Обнаружены также CH_2O и HCOOH, которые авторы считают вторичными продуктами. При достаточном избытке I над Fe^{2+}, когда радикалы OH, образующиеся по р-ции $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH^-$ (константа скорости k_1), реагируют преимущественно не с Fe^{2+} (k_2), а с I по р-ции $OH + I \rightarrow$ $\rightarrow NH_2\dot{C}HCOOH$ (III) + H_2O (k_3), скорость образования II пропорциональна $[Fe^{2+}]\cdot[H_2O_2]$. В начальной стадии на каждую образовавшуюся молекулу II окисляется $2Fe^{2+}$, а H_2O_2 расходуется очень медленно, что указывает на ее регенерацию в процессе образования II. Когда конц-ия Fe^{2+} сильно уменьшается, то расход H_2O_2 усиливается и в конце процесса расходуется одна молекула H_2O_2 на одну молекулу II. Это указывает на 2 пути превращения радикала III: III + $+ O_2 \rightarrow NH_2CH(\dot{O}_2)COOH$ (IV); IV + Fe^{2+} + $\dot{H}^+$ + $+ H_2O \rightarrow Fe^{3+} + NH_3 + H_2O_2$ + HCOCOOH (k_5) или IV + $+ Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + O_2$ + HCOCOOH + NH_3 + H^+ (k_6) соответственно с регенерацией и без регенерации H_2O_2. Из кинетич. данных определены $k_1 = 7\cdot10^9$ exp$(-10\,800/RT)$ *л·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$*, k_5/k_6 = 0,58 и k_2/k_3 = = 80 при комнатной т-ре. Д. Кнорре

35452. **Кинетика окисления глюкозы и фруктозы двухвалентной медью в присутствии цитрата и щелочи. Часть III. Сингх, Гхош** (Kinetics of oxidation of glucose and fructose by alkaline bivalent copper in presence of citrate. Part III. Singh Mathura Pd., Ghosh Satyeshwar), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **207**, № 3-4, 187—197 (англ.)

Р-ция декстрозы (I) и левулозы (II) с $CuSO_4$ изучалась в присутствии избытка цитрата Na и NaOH титрованием Cu(1+) р-ром $K_2Cr_2O_7$. Р-ция характеризуется периодом индукции, что связано с автокаталитич. действием на р-цию образующегося CuOH. Скорость р-ции не зависит от конц-ии цитрата и растет с ростом конц-ии NaOH. Энергия активации р-ции равна 27,0 для I и 25,1 *ккал/моль* для II. Предварительная обработка I щелочью приводит к увеличению скорости р-ции с $CuSO_4$, так как образуется равновесная смесь, содержащая II и маннозу, а кетосахар реагирует более энергично. Часть II см. РЖХим, 1957, 7545. Д. Кнорре

35453. **Кинетика окисления декстрозы, галактозы и фруктозы, l-арабинозы и *d*-ксилозы двухвалентной медью в присутствии тартрата и щелочи. Часть IV. Исследование температурного коэффициента и энергии активации. Сингх, Гхош** (Kinetics of oxidation of dextrose, galactose and fructose, *l*-arabinose and *d*-xylose by alkaline bivalent copper in presence of tartrate. Part IV. Study of temperature coefficient and activation energy. Singh Mathura Prasad, Ghosh Satyeshwar), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **207**, № 3-4, 198—204 (англ.)

Измерены мономолекулярные константы скорости р-ции ряда сахаров с $CuSO_4$ в присутствии избытка тартрата Na-K и NaOH при 30—45°. Энергии активации для интервала 30—40° и 35—45° равны соответственно для декстрозы 27,04 и 23,69, левулозы 24,82 и 24,55, *d*-галактозы 28,69 и 24,82 *l*-арабинозы 29,25 и 26,91, *d*-ксилозы в интервале 30—40° 25,81 *ккал/моль*. Часть III см. пред. реф. Д. Кнорре

35454. **Реакции между мочевиной и формальдегидом в нейтральных и щелочных растворах. VIII. Изучение реакций и равновесия в области молярных отношений формальдегид-мочевина 1,4—2,0. IX. Влияние метанола на скорость реакции. X. Замечания о механизме реакции. Ландквист** (On the reaction between urea and formaldehyde in neutral and alkaline solutions. VIII. Studies of the reactions and equilibria at formaldehyde-urae molecular ratios in the range 1,4—2,0. IX. The influence of methanol on the rates of reaction. X. Notes on the reaction mechanism. Landqvist Nils), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 5, 780—785; 786—791; 792—803 (англ.)

VIII. Изучена кинетика и равновесие р-ции между CH_2O (I) и $CO(NH_2)_2$ (II) при I : II 1,4—2,0 pH 6,7—10,0 и т-ре 20°. Выведено общее ур-ние скорости и проведено его численное решение на электронной счетной машине с использованием констант скоростей отдельных р-ций, определенных ранее (РЖХим, 1956, 74408). Эксперим. данные хорошо совпадают с рассчитанными кривыми. Показано, что ур-ние зависимости кол-ва свободного I от времени р-ции (РЖХим, 1956, 74408) действительно также и для изученных соотношений реагентов. Выведено ур-ние для равновесных конц-ий I и II и показано его хорошее совпадение с эксперим. данными.

IX. Изучено влияние CH_3OH на скорость р-ций в системе I—II. При увеличении конц-ии CH_3OH скорость р-ций II и монометилолмочевины с I уменьшается, в то время как скорость гидролиза монометилмочевины и диметилолмочевины не меняется. Автор считает, что влияние CH_3OH объясняется р-цией с I с образованием полуацеталя (константа равновесия р-ции 0,65 *л/моль* при 20°), которая в дальнейшем не принимает участия в р-циях.

X. Рассматривая различные эксперим. данные относительно кинетики р-ций в системе I—II, автор полагает, что II реагирует в форме промежуточного иона, в то время как I реагирует в форме дегидратированного мономера (или его резонансной структуры). Показано, что скорость деполимеризации р-ров I зависит от pH. Р-ции деполимеризации, гидратации и дегидратации I не влияют на скорость р-ций в системе I—II. Протонный обмен, по-видимому, катализируется буферными в-вами и является стадией, лимитирующей скорость р-ции. Часть VII см. РЖХим, 1958, 24912.

А. Ревзин

35455. Об инициирующей активности гидроперекиси 1,1-дифенилэтана при эмульсионном самоокислении углеводорода. Кучер Р. В., Енальев В. Д., Юрженко А. И., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 7, 1774—1779.

Скорость термич. распада гидроперекиси 1,1-дифенилэтана (I) при 80—98,5° в 0,1 н. р-ре Na_2CO_3 (pH 9,9) в присутствии эмульгаторов (лейканол, пальмитат К и некаль) значительно больше скорости распада I в углеводородной среде. Окисление 1,1-дифенилэтана кислородом протекает быстрее в щел. эмульсиях, чем в гомог. среде. Авторы считают, что инициирование окисления происходит главным образом в водн. фазе за счет р-ции радикалов, образующихся при распаде I с сопряженно растворенным дифенилэтаном. Увеличение скорости окисления в присутствии эмульгаторов объясняется увеличением растворимости I в воде, а следовательно, и увеличением числа свободных радикалов, образующихся при ее распаде. Э. Майзус

35456. Экспоненциальная кинетическая зависимость при ингибированном автоокислении. Липпинкотт, Ллойд (Exponential kinetic dependencies in inhibited autoxidations. Lippincott William T., Lloyd W. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 17, 4811-4812 (англ.)

Наблюдалась экспоненциальная зависимость периода индукции окисления тетралина при 70° как от конц-ии катализатора (нафтенат Co) при постоянной конц-ии ингибитора (2,6 ди-*трет*-бутил-4-метилфенол; 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол и гидрохинон), так и от конц-ии ингибитора при постоянной конц-ии катализатора.

З. Майзус

35457. Окисление кетонов надкислотами. II. Реакция циклоалкилфенилкетона с надбензойной кислотой. Юкава, Йокояма, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 1, 190—193 (японск.)

35458. Термический изотопный обмен между йодистым этилом и молекулярным йодом в жидкой фазе. Дарби, Гаррис (Thermal isotopic exchange between ethyl iodide and molecular iodine in the liquid phase. Darbee L. R., Harris G. M.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 111-112 (англ.)

Р-ция изотопного обмена между C_2H_5J и J_2^* при 61° и избытке C_2H_5J кинетически следует 1-му порядку по J_2^* и нулевому по C_2H_5J. Энергия активации, определенная в интервале 45—70°, равна 19,5 *ккал/моль*. Присутствие C_2H_5OH увеличивает скорость изотопного обмена, что объясняется восстановлением атома йода до J^-. Предполагается, что обмен идет через комплекс $C_2H_5J \cdot J_2^*$.

Ф. Дьячковский

35459. Желтое свечение пламен бунзеновской горелки и относительная взаимозаменяемость топлив в системах газоиспользования. Грумер, Гаррис, Роу (Yellow-tipping of bunsen burner flames and related exchangeability of fuels in gas utility sustems. Grumer Joseph, Harris Margaret E., Rowe Valeria R.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 11, 2052—2062 (англ.)

Определены пределы устойчивого желтого свечения (ЖС) при сжигании различных горючих газов в качестве факторов, лимитирующих увеличение диаметра выходного отверстия и скорости потока. Полученные данные положены в основу графич. метода, позволяющего определить пределы ЖС для ряда встречающихся на практике диаметров выходных отверстий горелок. Показано влияние формы и глубины выходного отверстия горелки и т-ры исходной газо-воздушной смеси на пределы ЖС. Теоретич. метод, дающий возможность предсказывать пределы сдува и проскока пламени при замене одного горючего газа другим, видоизменен таким образом, что он позволяет предугадать также и пределы ЖС. Предсказанные вероятности проскока, сдува и ЖС пламени подтверждены фактич. данными, полученными при эксплуатации газопотребляющих систем.

Л. Пашковская

35460. Спектроскопическое изучение влияния течения в пограничном слое на стабилизацию. Вильсон, Джон, Саммерфильд (Spectroscopic studies of the effect of boundary layer flow on flameholding. Wilson Edward S., John Richard R., Summerfield Martin), Jet Propuls., 1957, 27, № 8, Part 1, 892—894 (англ.)

По относительной интенсивности излучения полос CH и C_2 (РЖХим, 1957, 55384) определялся состав смеси на границе зоны рециркуляции при сгорании пропано-воздушных смесей в диапазоне чисел $Re = 0{,}5 \cdot 10^3 - 10^4$. На границе зоны рециркуляции наблюдается заметное обеднение смеси по сравнению с составом в основном потоке, обусловленное различием в коэф. диффузии топлива и O_2 в пограничном слое. Относ пограничного слоя и увеличение степени турбулентности набегающего потока уменьшают степень обеднения; диаметр стабилизатора практически не сказывается. Авторы считают необходимым в теории стабилизации учитывать это изменение состава смеси в той степени, в какой оно влияет на задержки воспламенения.

В. Басевич

35461. Химические реакции с участием высокодисперсных твердых тел. Гото, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 3, 284—288 (японск.)

Теоретическое рассмотрение р-ций между высокодисперсными твердыми в-вами (ТВ), ТВ и газами и ТВ и жидкостями. Библ. 43 назв.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 13, 9973. Katsuya Inouye

35462. Механизм восстановления окислов твердым углеродом. Гельд П. В., Успехи химии, 1957, 26, № 9, 1070—1086

Обзор. Библ. 147 назв.

Л. Березкина

35463. Некоторые вопросы высокотемпературного окисления вольфрама, молибдена и сплавов железа с вольфрамом и железа с молибденом. Архаров В. И., Козманов Ю. Д. В сб.: Исслед. по жаропрочн. сплавам. Т. 2. М., АН СССР, 1957, 131—134

Изучена кинетика высокотемпературного окисления на воздухе W, Mo и некоторых сплавов Fe-W и Fe-Mo, а также кинетика окисления W в парах MoO_3 при 1000°. Продукты окисления исследованы рентгенографически. В связи с окислением сплавов Fe-W и Fe-Mo изучены хим. р-ции в твердой фазе окислов Fe с окислами W и Mo. Найдено, что при окислении W главную роль играет диффузия кислорода. При окис-

ления сплавов Fe с W и Fe с Mo при низких т-рах окалина в основном состоит из окислов Fe и диффузия имеет двусторонний характер (Fe диффундирует наружу, кислород во внутрь); при высоких т-рах окалина низколегированных сплавов (до 15—18% W и Mo) сохраняет ту же природу, что и при низких т-рах. Высоколегированные сплавы при т-рах >800—850° имеют в окалине окислы W (или Mo), а также сложные окислы; диффузия имеет односторонний характер (кислород диффундирует во внутрь). Показано, что при окислении W, Mo и их сплавов с Fe важное значение имеет летучесть оксидных фаз, которая существенно зависит от тонких структурных изменений в кристаллич. решетках W, Mo и сложных окислов Fe-W и Fe-Mo. Одним из возможных путей улучшения жаростойкости таких сплавов является, по мнению авторов, модифицирование структуры оксидных фаз. Л. Березкина

35464. **Окисляемость магния в воздухе при умеренно высоких и высоких температурах. Беляев А. П.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 9, 1397—1400

Весовым методом исследована скорость окисления Mg воздухом при 200—625°. Показано, что при нагревании в воздухе до т-р < 400° Mg является жаростойким металлом. При нагревании в воздухе до т-ры >500° Mg сильно окисляется. Характеристика Mg, как сильно окисляющегося в воздухе металла, является неточной для области умеренно высоких т-р.

Л. Березкина

35465. **Окисление гафния. Смелцер, Симнад** (Oxidation of hafnium. Smeltzer W. W., Simnad M. T.), Acta metallurgica, 1957, 5, № 6, 328-334 (англ.)

Изучено окисление металлич. Hf, содержащего примеси (в %); Zr 5,0, Fe 0,02 и Al, Cu, Si, Ti по 0,005. Увеличение веса Hf на 1 *см*^{2} при окислении при 350—1200° в атмосфере чистого O_2 при давл. 760 *мм* рт. ст., в зависимости от времени выдержки при различных т-рах и различных толщинах окисной пленки, может быть описано параболич. логарифмич. или линейным ур-ниями. Энергии активации окисления (в *ккал/моль*): для параболич. зависимости при 470—1200° 36; для линейной при 900—1200° 26,1, для логарифмич. при 350—710° 11,4. Показано, что величина константы скорости в случае параболич. закона окисления при 800° не зависит от давления O_2 в интервале 10—760 *мм* рт. ст. Рентгеноструктурным анализом доказана монокл. структура HfO_2, образующегося на поверхности Hf. При помощи меченых атомов показано, что кислород диффундирует через анионные пробелы окисла и соединяется с Hf на границе металл — окисел. Г. М.

35466. **Изучение изотопного обмена в системах, содержащих галогениды серебра. Мурин А. Н., Лурье Б. Г.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 8, 1951—1955

Из данных, полученных при изучении изотопного обмена в системах AgJ (тв.) — $Ag^{110}NO_3$ (р-р) при 0°, 15, 45° и AgJ^{131} (тв.) — J_2 (газ) при комнатной т-ре, определены эффективные коэф. диффузии в твердой фазе (*D*) для обменивающихся микрокомпонентов. Найденные значения *D* Ag^+-ионов близки к *D*, измеренным непосредственно в диффузионных опытах. *D* Ag^+-ионов в отожженных после прессования образцах AgJ (I) не зависят от конц-ии $AgNO_3$ в р-ре и на порядок выше, чем их *D* в неотожженных образцах I. *D* йода, вычисленный из данных по изотопному обмену между I и J_2, значительно больше *D* J^--ионов, непосредственно измеренного в диффузионных опытах. Авторы приходят к выводу, что в системе I — $AgNO_3$ — H_2O определяющим скорость обмена процессом является в зависимости от условий опыта или самодиффузия Ag^+-ионов в твердой фазе или процесс обмена на поверхности раздела фаз; в системе I (тв.) — J_2 (газ) обмен осуществляется путем диффузии J-атомов и образования неустойчивых полийодидов. М. Сахаров

35467. **Реакции серы с углеводородами. Томас, Стрикленд-Канстабл** (The reaction of sulphur with hydrocarbons. Thomas W. J., Strickland-Constable R. F.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 7, 972—981 (англ.)

Поточным методом при 1100—1500° К изучена р-ция S с CH_4 (I), C_5H_{12}, C_6H_{14} и C_6H_6. При этих т-рах р-ция $CH_4 + S_2 \rightarrow CS_2 + 2H_2$ преобладает над идущей при более низких т-рах р-цией: $CH_4 + 2S_2 \rightarrow CS_2 + 2H_2S$. При р-ции с I катализатором является Al_2O_3, при р-циях с высшими углеводородами — V_2O_5. Взаимодействие I с S_2 является р-цией 1-го порядка по отношению к начальному давлению паров S и нулевого порядка по отношению к начальному давлению I. Зависимость выхода продуктов р-ции CS_2, H_2S и H_2 от времени контакта показывает, что скорость р-ции как для I, так и для других углеводородов возрастает почти до конца р-ции, а затем резко падает. Зависимость выхода непредельных углеводородов от времени контакта проходит через максимум, соответствующий времени контакта ~0,004 мин. Р-ция C_2H_4 с S_2 протекает с такой же скоростью и подчиняется тем же закономерностям, что и взаимодействие I с S_2. Авторы считают, что р-ции серы с изученными углеводородами протекают в 2 стадии, в 1-й из которых образуются непредельные углеводороды, далее реагирующие с S. В. Маркович

35468. **Исследование реакции, протекающей в эквимолекулярных смесях углекислого бария с различными модификациями двуокиси титана. Бржезина** (Studium reakce probíhající v ekvimolekulární směsi uhličitanu barnatého s různými druhy kysličníku titaničitého. Březina Bohuslav), Chem. listy, 1957, 51, № 8, 1397—1421 (чешск.)

Рентгенографическим, волюмометрич., весовым и химико-аналитич. методами изучен механизм образования $BaTiO_3$ (I) при прокаливании смеси $BaCO_3$ (II) с одной из модификаций TiO_2 (III): анатазом, рутилом, полученным прокаливанием ($FeTiO_3$) с H_2SO_4 до 1100° в течение 8 час. в окислительной атмосфере, или рутилом, полученным гидролизом $TiCl_4$. Отмечено 4 стадии р-ции. 1-я стадия — усовершенствование структуры исходных компонентов, нарушенной размалыванием реакционной смеси в водн. среде, и начало разложения II при 300—400°. 2-я стадия — диффузия в кристалич. решетке, максим. образование гипотетич. двойного соединения II-III. 3-я стадия — период дефектной кристаллизации, максим. диссоциации II и быстрое образование новой кристалич. фазы I при 600—900°. В последней стадии — выравнивание дефектов и перекристаллизация, усовершенствование кристаллич. решетки I. В этой стадии при 1000—1350° наблюдается понижение плотности, повышение содержания свободного BaO, повышение сорбции пара H_2O, ухудшение совершенства решетки, изменение объема. По мнению автора, пока еще нельзя однозначно установить механизм изученной р-ции.

Vlastimil Růžička

35469. **Исследования влияния различных хлористых солей на кинетику азотирования карбида кальция. Шрёдер** (Badania nad wpływem róznych chlorków na kinetykę azotowania węglika wapniowego. Schroeder Jerzy), Roczn. chem., 1956, 30, № 3, 991—994 (польск.; рез. англ.)

Проведено азотирование технич. карбида кальция при 900° с применением в качестве добавок $CdCl_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MnCl_2$ и LiCl. Ускоряющие действия $CaCl_2$, $MnCl_2$ и LiCl в изученной р-ции примерно одинаковы и, по мнению автора, в основном опреде-

ляются анионом. При добавке $BaCl_2$ значение константы скорости р-ции значительно меньше, а при добавке $CdCl_2$ больше, чем при добавках $CaCl_2$, $MnCl_2$ и LiCl. I. Wojtowicz

35470. **Стереохимия и гетерогенный катализ.** Беруэл (Stereochemistry and heterogeneous catalysis. Burwell Robert L., Jr), Chem. Revs., 1957, 57, № 5, 895—934 (англ.)

Обзор. Библ. 212 назв. В. Ш.

35471. **К вопросу исследования механизма гетерогенного катализа. I. Николеску, Попеску** (Contribuţii la studiul mecanismului catalizei heterogene. Nota I. Nicolescu I. V., Popescu Al.), Rev. chim., 1957, 8, № 11, 688—691 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Исходя из выводов современных теорий, обсуждается ряд эксперим. данных авторов, полученных при исследовании ароматизации *н*-гептана, циклогексана и метилциклогексана на катализаторах: Ni-Al_2O_3 с 5,4—36,6% Ni; Ni-Al_2O_3-Pt с тем же кол-вом Ni и добавкой 0,2% Pt. Резюме авторов

35472. **К вопросу о роли полиморфных превращений в механизме гетерогенных каталитических процессов. Товбин М. В., Барам О. М.,** Укр. хим. ж., 1957, 23, № 5, 567—572

Высказано предположение, что каталитич. действие в гетерог. катализе может быть связано с многократным повторением в прямом и обратном направлениях локальных анантиотропных полиморфных превращений (ПП) в-ва катализатора (К). Авторы считают, что ПП в одном из направлений возникают в поверхностном слое К под действием тепла, выделяющегося при активированной адсорбции молекул реагента на активных участках поверхности К. Самопроизвольные обратные ПП создают, по мнению авторов, особенно благоприятные условия для осуществления элементарного каталитич. акта. Исходя из предполагаемого механизма гетерог. каталитич. р-ций, дано объяснения ряду эксперим. фактов. М. Сахаров

35473. **Энергия связи никелевого катализатора с кислородом. Киперман С. Л., Баландин А. А., Давыдова И. Р.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 9, 1129—1132

Методом адсорбционно-хим. равновесий (РЖХим, 1954, 17891) при 321 и 400°, исходных давлениях H_2 0,44—2,58 *мм* рт. ст., равновесных соотношениях P_{H_2O}/P_{H_2} 10,0—186,0, степенях покрытия поверхности кислородом 0,22—0,63 изучено равновесие р-ции [Ni] O + H_2 = [Ni] + H_2O, где [Ni] O — поверхность NiO. Вычислены величины энергии связи поверхности с кислородом $Q_{O[Ni]}$, равные 57,1—59,0 *ккал/моль*. Анализируя литературные данные, авторы делают вывод, что величина $Q_{O[Ni]}$ мало зависит от характера объемной фазы катализатора. С. Киперман

35474. **Об изменении сопротивления конденсированных прозрачных Ni-пленок при хемосорбции водорода. Зурман, Ведлер, Шлипхаке** (Über die Änderung des elektrischen Widerstandes eines aufgedampften, durchsichtigen Nickelfilms bei der Chemisorption von Wasserstoff. Suhrmann R., Wedler G., Schliephake D.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 12, № 1-2, 128—131 (нем.)

При равномерной подаче H_2 в измерительную ячейку через капилляр измерены изменения сопротивления (*R*) прозрачных отожженных Ni-пленок с упорядоченной структурой. Наблюдается ступенчатая хемосорбция H_2: давление H_2 (*p*) в ячейке сначала $<10^{-6}$ *мм* рт. ст., затем возрастает до $2\cdot10^{-6}$ *мм* рт. ст., продолжительное время (~20 мин.) остается почти неизменным, а затем вновь резко возрастает до $\sim 10^{-4}$ *мм* рт. ст. *R* при $p < 10^{-6}$ *мм* рт. ст. линейно увеличивается со временем, проходит через максимум при возрастании *p* до $2\cdot10^{-6}$ *мм* рт. ст. и линейно падает со временем при $p \approx 2\cdot10^{-6}$ *мм* рт. ст. Рассчитано, что при линейном росте *R* имеет место переход 1,8 электронов от Ni к адсорбированной молекуле H_2, при линейном падении *R* — переход 1,15 электронов от адсорбированной молекулы H_2 к Ni. Авторы объясняют полученные результаты наличием на Ni как центров с малой работой выхода электронов (Ф), на которых происходит р-ция $H_2 + 2e \rightarrow 2H^-$, так и центров с большой Ф, на которых при адсорбции происходит р-ция $H_2 + e \rightarrow H_2^+$. М. Сахаров

35475. **Адсорбция и выключение активного вещества при пропитке пористых носителей катализаторов. Матман, Прейтер** (Adsorption and exclusion in impregnation of porous catalytic supports. Maatman R. W., Prater C. D.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 2, 253—257 (англ.)

Рассмотрены различные условия пропитки пористого носителя активным в-вом из р-ра; распределение конц-ии активного в-ва вдоль пóры может быть: неравномерным из-за преимущественной адсорбции в начале поры или за счет полного использования р-ра до установления равновесия и равномерным за счет перераспределения после удаления избытка р-рителя или за счет установления равновесия при длительном контакте с р-ром. При пропитке окиси алюминия платинохлороводородной к-той наблюдается неравномерное распределение Pt, независимо от конц-ии р-ра; перераспределение на одном образце достигается после 3 час. контакта с р-ром, а на другом не достигается и через 23 часа. В ряде случаев активное в-во может не попадать внутрь пор носителя (выключиться) из-за малого диаметра пор или из-за преимущественной абсорбции р-рителя; это вызывает неравномерность распределения активного в-ва в слое носителя. Так напр., при пропитке образцов силикагеля или алюмосиликатного катализатора, помещенных в колонки, р-рами H_2PtCl_6, $Ni(NO_3)_2$ или $Al(NO_3)_3$ конц-ия Pt почти по всей высоте слоя SiO_2 равномерна, но меньше равновесной (отвечающей изотерме адсорбции), а на конце колонки значительно превышает равновесную; на алюмосиликате конц-ия Pt в начале и конце колонки выше равновесной, а в середине ниже, как и в случае распределения $Al(NO_3)_3$ на силикагеле. Отмечено, что сушка катализаторов после пропитки может вызвать перераспределение активного в-ва в порах неадсорбирующего носителя за счет неодинаковой упругости пара в пóрах разного диаметра или в случае адсорбирующего носителя за счет изменений, происходящих с пропитываемым в-вом при его нагревании. С. Киперман

35476. **Отравляющее действие некоторых силанов на платиновый катализатор. Платэ А. Ф., Беликова Н. А.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2469—2473

Установлено, что диметилтетраметиленсилан (I), диметилпентаметиленсилан и $Si(C_2H_5)_4$ (II) являются селективными ядами для катализатора (К) Pt-угля, подавляющими его каталитич. активность в р-циях дегидрогенизации C_6H_{12} (III) и гидрогенизации C_6H_6, но не дезактивирующими К в р-ции гидрирования двойной связи. Наибольшее отравляющее действие обнаружено у 5-членного кремнеуглеводорода I, наименьшее — у ациклич. II. Понижение т-ры отравления значительно ослабляет отравляющее действие силанов. Авторы приходят к выводу, что отравление К вызвано продуктами распада силанов по связи Si — C. М. Сахаров

35477. **Каталитическая токсичность азотистых соединений. Часть I. Токсичность аммиака и аминов. Макстед, Бигс** (The catalytic toxicity of nitrogen compounds. Part I. Toxicity of ammonia and of ami-

нев. Maxted E. B., Biggs M. S.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3844—3847 (англ.)

Безводный NH_3, растворенный в C_6H_{12}, отравляет Pt-катализатор при гидрировании циклогексена в жидкой фазе. Относительная мол. токсичность дициклогексиламина, циклогексиламина, *н*-бутиламина, NH_3 и, для сравнения, диэтилсульфида равны соответственно 0,0028; 0,17; 0,23; 0,38; 1; 4,9, если принять мол. токсичность CN^- за 1. Введение в реакционную смесь, содержащую $5 \cdot 10^{-6}$ молей NH_3, до 0,02 моля H_2O или в смесь, содержащую $5 \cdot 10^{-6}$ молей *н*-бутиламина до 0,1 моля уксусной к-ты, уменьшает токсич. действие NH_3 и амина, вплоть до восстановления первоначальной активности катализатора. Детоксикация, по мнению авторов, связана с образованием комплексов с заполненной электронной оболочкой вокруг атома N.

С. Киперман

35478. **Разложение перекиси водорода на AlSb.** Шваб, Грегер (Die Spaltung von Hydroperoxyd an AlSb. Schwab G.-M., Greger G.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 3-4, 248—250 (нем.)

Разложение H_2O_2 при 25° на образцах AlSb, содержащих примеси Se или Ge и обладающих проводимостью *n*-типа, протекает по нулевому порядку и с бо́льшей скоростью, чем на образцах AlSb *p*-типа (чистый AlSb или AlSb с примесью Zn, Sn или Mg), на которых разложение протекает по 1-му порядку. AlSb *n*-типа в меньшей мере разлагается под действием H_2O_2, чем AlSb *p*-типа. Полученные результаты свидетельствуют, по мнению авторов, что разложение H_2O_2 AlSb — р-ция акцепторного типа, т. е. каталитич. активирование H_2O_2 состоит в переходе электронов от катализатора к субстрату.

М. Сахаров

35479. **Энергии активации разложения аммиака, катализируемого нитридами переходных элементов IV периода.** Лоц, Себба (Energies of activation for decomposition of ammonia catalysed by the nitrides of the 4th series transition elements. Lotz C. R., Sebba F.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 9, 1246—1252 (англ.)

Определены величины энергии активации (E в *ккал/моль*) разложения NH_3 на синтезированных нитридах элементов IV периода. В присутствии нитрида Ti (22,3—22,5% N) в интервале 460—480° $E = 91$—98; при 480—500° $E = 29{,}8$—31,6. Для нитрида V (21,2—21,4% N) при 380—420° $E = 20{,}0$—20,8; при 420—480° $E = 33{,}8$—35,0. Для нитрида Cr (84,7—85,0% N) при 450—490° $E = 31$; при 490—510° $E = 57{,}0$—58,5. Для нитрида Mn (13,8—13,9% N) при 370—460° $E = 29{,}4$—30,9; при 460—500° $E = 50{,}3$—52,3. В присутствии нитрида Fe (10,8—11,0% N) при 320—370° $E = 20{,}1$—22,2; при 370—440° $E = 31{,}6$—32,7; при 440—470° $E = 46{,}1$—48,5. На нитриде Co (10,1—10,2% N) при 450—480° $E = 26{,}7$—27,4, а на чистом Co $E = 20$—21. Для нитрида Ni (7,2% N) при 437—451° $E = 35$. Изменения E авторы связывают с изменениями механизма процесса, а в некоторых случаях — с фазовыми переходами катализаторов.

С. Киперман

35480. **Четырехокись осмия — универсальный катализатор окисления феррицианидов.** Солимоши (Osmiumtetroxyd als ein allgemeiner Katalysator der Ferricyanid — Oxydationen. Solymosi F.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 13, 374-375 (нем.)

Ранее (РЖХим, 1957, 34736) было показано, что в присутствии OsO_4 р-ция феррицианидов с арсенитами и с селенитами происходит мгновенно. В настоящей работе установлено, что OsO_4 катализирует окисление большого ряда в-в: Tl^+, Sb^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, V^{4+}, Pb^{2+}, Te^{4+}, Ce^{3+}, N_2H_4, $H_2PO_2^-$, HPO_3^{2-}, S^{2-}, SO_3^{2-}, HSO_3^-, NCS^-, $S_2O_3^{2-}$, CH_2O, CH_3CHO, C_2H_5OH, CH_3OH, *цис*- и *транс*-$(=CH-COOH)_2$, $CHCl_3$, CCl_3CHO, $C_6H_5NHNH_2$, $S_4O_6^{2-}$ и J^- (при pH < 7). Каталитич. активность OsO_4 мала при окислении окислов или гидроокисей, а также некоторых соединений, способных образовывать комплексы с OsO_4. Универсальность каталитич. действия OsO_4 авторы объясняют переменной валентностью осмия.

Г. Леви

35481. **Каталитические свойства железа и бинарных систем железа. II. Восстановление $FePO_4$ в FeP и каталитическая активность последнего в отношении реакции разложения окиси углерода.** Ройен, Коринт (Katalytische Eigenschaften von Eisen und binären Systemen des Eisens. II. Die Reduktion von $FePO_4$ zu FeP und dessen katalytische Wirksamkeit auf die Kohlenoxydspaltung. Royen P., Korinth J.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **291**, № 5-6, 227—238 (нем.)

С помощью рентгеноструктурного анализа показано, что при восстановлении $FePO_4$ (I) в токе H_2 при т-рах > 440° получается $Fe_2P_2O_7$ (II), а при т-рах > 510° — FeP (III). При 950°, наряду с III, образуется Fe_2P (IV). Восстановление I в токе CO наступает при более высоких т-рах, чем в токе H_2, причем II в токе CO стабильно вплоть до 950°, а при более высоких т-рах, наряду с II, образуется IV. II является единственным промежуточным кислородным соединением, образующимся при восстановлении I в III. Препараты III, полученные восстановлением в H_2 при 600° и 800° и не содержащие Fe-окислов, не оказывают каталитич. действия на р-цию $2CO \rightarrow C + CO_2$. Это подтверждает вывод, сделанный ранее (Часть I см. РЖХим, 1956, 35394), что каталитич. действие III, загрязненного следами Fe-окислов, обусловлено присутствием последних. Приведены данные электронномикроскопич. исследования отложений углерода, образующихся при разложении CO на препаратах III, содержащих следы Fe-окислов.

М. Сахаров

35482. **Активность нанесенных никелевых катализаторов в реакции гидрирования бензола. I. Опыты с использованием совместно осажденных Ni — Cr-катализаторов. II. Опыты с использованием катализаторов, приготовленных механическим смешением.** Орито, Кавати (Activities of supported nickel catalysts in the hydrogenation of benzene (I). Experiments using coprecipitated Ni — Cr catalysts. (II). Experiments using the catalysts prepared by mechanical mixing processes. Orito Yoshio, Kawachi Sumi), Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1956, **51**, № 8, 287—291, 292—298, (японск.; рез. англ.)

I. Активность никель-хромовых катализаторов, нанесенных на кизельгур (Ni : Cr : кизельгур = 1 : 0,1 : 1), по отношению к гидрированию C_6H_6 в спирт. р-рах в автоклаве при 120—160° уменьшается при введении в р-р воды, триэтиламина или едкого натра (0,019—4,0 мол.%). При проведении р-ции с чистым C_6H_6 добавление малых кол-в водн. р-ров NaOH несколько ускоряет р-цию; этот промотирующий эффект наблюдается также и в случае нанесения катализаторов не на кизельгур, а на японскую кислую глину или на алюмогель. Активность катализаторов, нанесенных на кизельгур или японскую кислую глину, повышается если обработать их водой или малыми кол-вами водн. р-ров NaOH перед восстановлением.

II. Изучена активность Ni-катализаторов, приготовленных механич. смешением различных носителей с основным карбонатом никеля, в р-ции гидрирования C_6H_6 в автоклаве при 100—120°. Предварительная обработка катализаторов водой перед их восстановлением повышает их активность, которая, как указывают авторы, пропорциональна способности носителя быть донором протонов. Промотирующее действие окиси хрома наблюдается только в Ni — Cr-катализаторах, приготовленных совместным осаждением из р-ров солей. Действие едкого натра, отмеченное выше, авторы

объясняют, с одной стороны, отравлением Ni, а с другой — благоприятным воздействием NaOH на носитель.
С. Киперман

35483. Изучение смешанных палладий-серебряных, палладий-медных и палладий-золотых катализаторов при гидрировании бензола. Алчуджан А. А., Кристостурян Е. Т., Сб. научн. тр. Ереванск. политехн. ин-т, 1957, № 16, 137—152

На примере гидрирования C_6H_6 установлено, что каталитич. активность (КА) Pd-Ag-катализаторов (К), приготовленных совместным осаждением Ag и Pd, монотонно падает с увеличением содержания Ag и делается практически равной нулю при содержании Ag 60—70 ат.% в твердых р-рах. Для К, приготовленного механич. смешением Ag- и Pd-черней и содержащего 75 ат.% Ag, снижение КА до нуля наблюдается только после 7—10 час. гидрирования; по мнению авторов, это объясняется образованием и в этих условиях твердого р-ра Ag и Pd. Максимумы, обнаруженные на кривых зависимости скорости гидрирования от т-ры, сдвигаются с увеличением содержания Ag в сторону более высоких т-р. Изменение КА с т-рой обратимо для К с большим содержанием Ag и необратимо для К с малым содержанием Ag. Обнаружено резкое уменьшение КА при обработке К в струе H_2 при 330°. Высказано предположение, что дезактивирующее действие Ag связано с заполнением свободных *s*- и *d*-уровней Pd электронами Ag.
М. Сахаров

35484. Исследование хромалюминиевых катализаторов дегидрирования углеводородов в связи с их адсорбционными характеристиками. Любарский Г. Д., Ермакова С. К., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 9, 2052—2060 (рез. англ.)

Изучены адсорбционные и каталитич. свойства Cr_2O_3-Al_2O_3-катализаторов (К) дегидрирования углеводородов (содержащих 80—90% Al_2O_3). Величина поверхности и пористая структура К совпадают с таковыми исходной Al_2O_3 (I). Прокаливание К при высоких т-рах приводит к увеличению кол-ва более широких пор, уменьшает отложение углерода на К при проведении дегидрирования углеводородов, увеличивает селективность К. Значительное снижение уд. поверхности К при прокаливании при т-рах $\leqslant 750°$ не сопровождается понижением каталитич. активности К при дегидрировании *н*-C_4H_{10} (II); это объясняется, по мнению авторов, тем, что при этих т-рах в основном сокращается поверхность I, а не поверхность К, занятая Cr_2O_3. Диффузионное торможение р-ции дегидрирования II наступает лишь при диаметре зерен $K > 1$ *мм*. Установлено, что высокодисперсные и термостойкие К могут быть получены как путем пропитки I хромовой к-той, так и совместным осаждением I и Cr_2O_3.
М. Сахаров

35485. Превращения *н*-нонана на платинированном алюмосиликате при повышенных температуре и давлении водорода в проточной системе. Миначев Х. М., Шуйкин Н. И., Феофанова Л. М., Егоров Ю. П., Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1957, № 10, 1218—1222

Степень превращения *н*-нонана (I) в проточной системе, при давлении H_2 20 *атм* и 400° в присутствии платинированного алюмосиликатного катализатора (Pt 1%, Al_2O_3 10,5%, SiO_2 89,15%), достигает 100%; р-ция идет в основном в направлениях изомеризации, гидрокрекинга и дегидроциклизации I. В жидких продуктах р-ции найдено до 18,1% углеводородов, выкипающих при т-рах $< 25°$, до 15,7% изопентана, 19,3% *н*-пентана, 10,2% ароматич. углеводородов и 46,3% изопарафинов; в газообразных продуктах обнаружено до 12,2% предельных углеводородов. При понижении т-ры р-ции до 360° степень превращения падает до 70,5%, а кол-во изопарафинов увеличивается до 63% жидких продуктов. При давлении H_2 20 *атм* и 400° степень превращения I на алюмосиликатном катализаторе без добавки Pt составляет $\sim 14\%$.
С. Киперман

35486. Примеси во флюидных катализаторах крекинга. Развитие испытаний действия примесей. Ротрок, Беркхаймер, Льюм (Fluid cracking catalyst contamination. Development of a contaminant test. Rothrock J. J., Birkhimer E. A., Leum L. N.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 2, 272—276 (англ.)

Изучено влияние металлич. примесей на активность флюидных катализаторов крекинга. Критериями активности катализатора авторы считают процент конверсии исходного нефтяного масла, долю продуктов крекинга (на 40 или 200 *г* катализатора) с т. кип. $< 204°$, а также фактор углеобразования, показывающий, во сколько раз образуется угля больше, чем на стандартном образце. Для изучения влияния примесей авторы рекомендуют вместо пропитки катализатора водн. р-рами солей металлов вводить эти последние с помощью установки, моделирующей производственные условия: через кипящий слой катализатора, при миним. т-ре, необходимой для парообразования, просасывается масло, содержащее примесь. Повышение содержания Fe с 0,04% в исходном образце до 0,85% снижает активность более чем в 2 раза и резко увеличивает фактор углеобразования; металлы, введенные в виде специально синтезированных нафтенатов, производят более сильное действие, чем металлы, введенные из растворимых соединений в масле.
С. Киперман

См. также раздел *Производство катализаторов и сорбентов* **и рефераты:** Реакционная способность и строение 35094, 35171, 36057, 36062, 36065, 36076, 36085. Кинетика и механизмы р-ций 35546, 36056, 36058, 36059, 36063, 36064, 36066, 36068—36075, 36079, 36081, 36082. Гетерогенный органич. катализ 36127, 36131, 36135. Произ-во и св-ва катализаторов 37150, 37563, 37564. Каталитические процессы 36782, 37115, 37116, 37556—37560, 37562

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ, ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

35487. Импульсный фотолиз с системой из одной трубки. Шюлер, Криммель (Blitzlichtphotolyse mit dem Einrohrsystem. Schüler H., Krimmel E.), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 6, 528-529 (нем.)

Трубка, в которой производится разряд, объединяется с реакционным сосудом для того, чтобы избежать поглощения коротковолновой части спектра стенками. Исследован импульсный фотолиз бензола при давл. 2 *мм* рт. ст., без коаксиального магнитного поля. Доказано присутствие в этих условиях C_2. Если применить коаксиальное магнитное поле и добавить Ar, то C_2 пропадает и появляются неизвестные полосы поглощения (наиболее интенсивная при 4592 A).
В. Пикаева

35488. Импульсный фотолиз озона. Мак-Грат, Норриш (The flash photolysis of ozone. McGrath W. D., Norrish R. G. W.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A242**, № 1230, 265—276 (англ.)

Методом кинетич. спектроскопии (РЖХим, 1956, 57219) изучен фотолиз O_3 под действием УФ-света. При фотолизе чистого O_3 или O_3 в смесях с небольшими кол-вами инертных газов р-ция протекает со взрывом и в спектрах появляются полосы поглощения (2200—2600 A), соответствующие «горячим» моле-

кулам O_2. Разбавление смеси инертным газом подавляет этот эффект; в сильноразб. смесях наблюдается медленная р-ция; в смесях, содержащих большой избыток O_2, разложение не идет совсем. Для смесей O_3, разбавленных в ~ 40 раз инертным газом, наблюдались полосы поглощения в шумановской области, соответствующие возбужденным молекулам O_2 (O_2^*) с колебательной энергией 12—6 квантов (49,0—63,2 *ккал/моль*); распределение O_2 по энергиям имеет форму кривой с резким максимумом в области 13 квантов (53,5 *ккал/моль*). Предполагается, что атомы O, образующиеся в первичном инициирующем акте ($O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$) могут затем давать O_2^* по р-ции $O + O_3 \rightarrow O_2^* + O_2$ (1). Развитие цепей при разложении, по мнению авторов, протекает в результате р-ций $O_2^* + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$ и (1). Обрыв цепей происходит при р-циях $O_2^* + M = O_2 + M$ и $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (2), где M — инертный газ, O_2 или O_3. Получены значения относительных эффективностей для молекул различных газов в р-ции (2): He 1, Ar 1, SF_6 1,5; CO_2 14, N_2 16, N_2O 17. Г. Королев

35489. **Фотолиз водяного пара. Чжэнь Мэй-цзюе, Тейлор** (Photolysis of water vapor. Chen Mei Chio, Taylor H. Austin), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 4, 857—863 (англ.)

При фотолизе водяного пара светом с длинами волн 1470 и 1650 A в статич. системе устанавливается равновесное состояние; степень разложения $\leqslant 3\%$. Степень разложения не зависит от интенсивности света, общей световой дозы и давления пара; квантовый выход порядка 10^{-2}. Продуктами фотолиза являются H_2 и O_2 в отношении 2 : 1. H_2O_2 в газовой фазе не образуется. В динамич. условиях степень разложения понижается с повышением давления пара и скорости его пропускания. На стенках ловушки с жидким N_2 образуется H_2O_2. Увеличение интенсивности света повышает скорость образования H_2O_2, повышение т-ры снижает ее. Добавка H_2 сильно снижает образование H_2O_2. Механизм образования продуктов фотолиза основан на р-циях радикалов H и OH, образующихся при фотолизе водяного пара. В. Шубин

35490. **Фотохимический обмен водой между $Cr(H_2O)_6^{3+}$ и растворителем. Плейн, Хант** (Photochemical exchange of water between $Cr(H_2O)_6^{+3}$ und solvent. Plane Robert A., Hunt John P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3343—3346 (англ.)

Изучена кинетика р-ции $Cr(H_2O)_6^{3+} + 6H_2O^{18} \rightarrow Cr(H_2O^{18})_6^{3+} + 6H_2O$ (1) при облучении светом λ 2537—7300 A. При 27° квантовые выхода (КВ) для трех полос поглощения (2610; 4080; 5740 A) иона $Cr(H_2O)_6^{3+}$ очень малы ($\sim 10^{-2}$) и падают с уменьшением т-ры (до —30°). Энергия активации р-ции (1) равна ~ 13 *ккал/моль*. Р-ры $Cr(H_2O)_6(ClO_4)_3$ (I) после облучения Hg-дуговой лампой не флуоресцируют даже в стекловидном состоянии, полученным замораживанием (—196°) р-ра I в изопропиловом спирте. Причины низких КВ и отсутствия флуоресценции обсуждены с точки зрения возможных электронных состояний иона $Cr(H_2O)_6^{3+}$. Г. Королев

35491. **К фотолизу пикриновой кислоты в водном растворе под действием ультрафиолетовых лучей. Екель** (Zur UV-Photolyse von Pikrinsäure in wäßriger Lösung. Jaekel Wolfgang), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 207, № 3-4, 296—299 (нем.)

Действие интенсивного УФ-излучения на водн. р-р пикриновой к-ты (I), содержащей 63 *мг* в 1000 *см*^{3} воды, насыщенный N_2, при 18° приводит к полному обесцвечиванию р-ра. По мере возрастания длительности облучения снижается величина максимумов в спектре поглощения, исчезают все 3 волны на полярограмме, понижается электропроводность р-ра и возрастает pH, приближаясь к 7. Предположено, что фотолиз I приводит к образованию газообразных продуктов и сопровождается разрывом ароматич. кольца. Фотолиз ограничивает применимость р-ров I в качестве жидкостного фильтра для выделения УФ-излучения в области 280 *mμ*. И. Верещинский

35492. **Химическое действие ионизирующих излучений. Цетлин Б. Л., Карапетян Ш. А.,** Природа, 1957, № 12, 55—57

Популярная статья.

35493. **Реакции ион — молекулы. Стивенсон** (Jon-molecule reactions. Stevenson D. P.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1453—1456 (англ.)

Масс-спектрометрически изучена роль ион-молекулярных взаимодействий при радиационно-хим. р-циях в газах. В р-циях $A^+ + H_2 \rightarrow AH^+ + H$ (1); $A^+ + D_2 \rightarrow AD^+ + D$ (2); $A^+ + HD \rightarrow (AH^+ + AD^+) + (H + D)$ (3), а также в других ион-молекулярных р-циях, изученных ранее (РЖХим, 1956, 74136), эффективное сечение взаимодействия (Q) определялось из соотношения $i(\text{втор.}) = i(\text{перв.}) \cdot l \cdot n \cdot Q$, где i(перв.) и i(втор.) — кол-во первичных и вторичных ионов в единице объема; l — длина пути первичного иона, на котором может происходить его взаимодействие с нейтр. молекулой (расстояние от выходной щели масс-спектрометра до ускоряюще-фокусирующей системы); n — число нейтр. молекул в единице объема. Для всех изученных р-ций $Q \approx 100$ A. Рассчитано, что при действии ионизирующего излучения (мощность дозы 300 рентген/сек) на газ при атмосферном давлении ион-молекулярные р-ции происходят в 10^8 раз чаще (при $Q \approx 100$ A), чем нейтр-ция электроном первично образовавшегося иона. При изучении р-ций (1), (2), (3) показано, что $Q = Q' (\sqrt{E_r}\sqrt{\mu})^{-1}$, E_r — напряженность вытягивающего поля, μ — приведенная масса реагирующих частиц, Q' — константа, не зависящая от т-ры. На основании классич. представлений о дипольном взаимодействии иона с молекулой предложена ф-ла для эффективного сечения Q этого взаимодействия: $Q = \pi/\bar{v} \cdot 2\sqrt{e^2\alpha/\mu}$, $\bar{v}$ — скорость первичного иона, e — заряд электрона, α — поляризуемость молекулы. Показано, что $Q = K/\bar{v}$, где K — константа скорости бимолекулярной р-ции. Вычисленные значения K хорошо согласуются с значениями, полученными из опыта. В. Кронгауз

35494. **Механизм защиты при радиолизе органических систем. Бертон, Липский** (Mechanisms of protection in radiolysis of organic systems. Burton Milton, Lipsky S.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1461—1465 (англ.)

Рассмотрена защита (З) в-в от радиолитич. распада в органич. р-рах путем дезактивации защитной добавкой возбужденных или ионизированных молекул защищаемого в-ва. Авторы различают следующие основные механизмы дезактивации: I) передача энергии, II) тушение, III) образование отрицательных ионов, IV) передача ионизации и ион-молекулярные р-ции. З по механизму I может осуществляться, по мнению авторов, лишь в случае резонансного переноса энергии возбуждения. Скорость такого процесса соизмерима со скоростью распада молекулы при предиссоциации. Высказано мнение, что такие в-ва, как CH_3J, J_2, C_6H_5Br, O_2, NO, защищают органич. жидкости по механизму II, способствуя переходу возбужденных молекул жидкости в более низкое триплетное состояние. Снижение радиационного выхода при механизме III связано с тем, что возбужденные молекулы, образованные при рекомбинации разноименных ионов, обладают меньшей энергией, чем возбужденные молекулы, образованные нейтр-цией положительного иона свободным электроном. При наличии в системе добавок-акцепторов положительного заряда З основного в-ва

может происходить по механизму IV, при этом возможна резонансная миграция ионизации (РЖХим, 1957, 73666). С точки зрения проведенной классификации обсужден радиолиз некоторых органич. р-ров, исследованных ранее. В. Кронгауз

35495. **Радиационнохимический эффект перехода энергии возбуждения в трехкомпонентных растворах. Кронгауз В. А., Багдасарьян Х. С.,** Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 5, 817—819

Исследовано радиолитич. разложение р-ров перекиси бензоила (I) в бензоле (II) (конц-ии I 0,0042, 0,0083, 0,0125 *М*) в присутствии фенантрена (III) (0—1 *М*). Высокая скорость *v* радиационного распада I, обусловленная передачей энергии возбуждения от II к I (РЖХим, 1958, 13849), значительно снижается при добавлении 0,1—0,3 *М* III, что связано, по-видимому, с переносом энергии от II к III. При дальнейшем увеличении конц-ии III *v*, пройдя через минимум, линейно растет. Авторы считают, что при больших конц-иях III переход энергии от II к III компенсируется переходом энергии от III к I. Исходя из указанного механизма, выведено кинетич. ур-ние для распада I, согласующееся с опытом. Предполагая, что перенос энергии от III к I происходит на расстоянии 50 А, авторы нашли время жизни возбужденных молекул III равным 10^{-8} сек. В. Кронгауз

35496. **Радиационная химия водяного пара. Косвенное действие на дейтерий и обмен D-атомов с молекулами воды. Файрстон** (The radiation chemistry of water vapor. The indirect effect on deuterium and the exchange of D-atoms with water molecules. Firestone Richard F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 21, 5593—5598 (англ.)

Р-ция обмена между газообразным дейтерием и водяным паром индуцировалась β-лучами трития, присутствующего в системе в виде ТОН. Мольная доля дейтерия порядка 10^{-3}—10^{-2}; общее давление смеси ~ 1000 *мм* рт. ст. G(HD) и $G(D_2)$ совпадают с точностью ±10%. При 84—150° выход не зависит от т-ры; G(HD) = 11,7 ± 0,6. Обмен при > 150° идет по цепному механизму и при 278° G(HD) = 129. Выход не зависит от мощности дозы в пределах $0{,}67 \cdot 10^{17} - 8{,}3 \cdot 10^{17}$ *эв/л мин.* Автор допускает образование HD по ионно-молекулярным р-циям, но более вероятным считает механизм, основанный на р-ции взаимодействия D_2 с атомом H, возникающим при радиолизе водяного пара. В. Шубин

35497. **О природе активации кислорода при радиолизе водных растворов. Гайсинский М.,** Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 11, 2507—2516

Обзор. Библ. 20 назв.

35498. **Влияние органических соединений на радиационно-химическое окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} под действием рентгеновских лучей. Рёзингер, Глоккер, Губо** (Der Einfluß organischer Verbindungen auf die strahlenchemische Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} durch Röntgenstrahlen. Rösinger S., Glocker R., Goubeau J.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **13**, № 1-2, 1—11 (нем.)

Изучалось радиационно-хим. окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} под действием рентгеновских лучей в присутствии углеводородов, первичных спиртов, альдегидов, органич. к-т и других органич. соединений (см. также РЖХим, 1958, 524). Конц-ия большинства органич. соединений составляла ~ 10^{-3} *М*. Все в-ва, кроме CCl_4, увеличивают начальный выход *G* р-ции окисления Fe^{2+}. Увеличение *G* в присутствии органич. добавок связано с наличием у них CH-связей. *G* возрастает с увеличением числа CH-связей и зависит от положения их относительно функциональной группы в органич. молекуле. Приведены данные по увеличению *G* на одну CH-связь, находящуюся в различных положениях относительно функциональной группы в исследованных органич. соединениях. А. Ревина

35499. **Измерение абсолютного выхода Fe(3+) в водном растворе сульфата Fe(2+) под действием рентгеновских лучей и электронов. Глоккер, Меснер, Рёзингер** (Messung der absoluten Eisen-III-Ausbeute von wäßrigen Eisen-II-Sulfatlösungen bei Einwirkung von Röntgen- und Elektronenstrahlen. Glocker R., Messner D., Rösinger S.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **13**, № 3-4, 129—139 (нем.)

Определялся выход Fe(3+) из насыщ. воздухом р-ра 10^{-3} *М* $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в 0,8 н. H_2SO_4 под действием рентгеновского излучения с длинами волн 1,54, 0,71, 0,56 и 0,15 А и электронов с энергией 15 *Мэв*. Кол-во Fe(3+) измерялось фотометрически по образованию тиоцианатного комплекса при 4800 А. Для рентгеновского излучения с длинами волн < 1 А и электронов с энергией 15 *Мэв*, для которых линейная плотность ионизации лежит в пределах от 10 до 60 ионов на 1/1000 *мм* в воде, выход Fe(3+) практически постоянен: 15 и 16 молекул на 100 *эв*; рекомендована величина 15,5. А. Ревина

35500. **Образование H_2SO_5 и $H_2S_2O_8$ в растворах серной кислоты при действии радиации Co^{60}. Даниэлс, Лайон, Уэйсс** (The formation of peroxymonosulphuric acid and peroxydisulphuric acid in solutions of sulphuric acid irradiated by ^{60}Co radiation. Daniels M., Lyon J., Weiss J.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4388—4390 (англ.)

Обнаружено образование H_2SO_5 и $H_2S_2O_8$ при облучении γ-лучами Co^{60} р-ров H_2SO_4, насыщенных воздухом. Определены кол-ва образовавшихся H_2SO_5, $H_2S_2O_8$ и H_2O_2 в зависимости от дозы. Предположено, что $H_2S_2O_8$ образуется димеризацией радикала HSO_4, возникающего при взаимодействии радикала OH с H_2SO_4 или с ионом HSO_4^-. H_2SO_5 образуется при гидролизе $H_2S_2O_8$ по р-ции $H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4$. В. Шубин

35501. **О восстановлении сульфата плутонила γ-лучами. Пажес, Феррадини, Гайсинский** (Sur la réduction du sulfate de plutonyle par les rayons γ. Pagès Monique, Ferradini Christiane, Haïssinsky Moïse), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 14, 1128-1129 (франц.)

Изучалось действие γ-лучей Co^{60} на разб. сернокислые р-ры PuO_2SO_4, насыщенные воздухом. Облучение производилось при мощности дозы $5 \cdot 10^{18}$ *эв/мл час.* Наблюдалось восстановление Pu(6+) до Pu(4+). Образование Pu(3+) не наблюдалось. Выход восстановления в 0,5 н. H_2SO_4 возрастает с увеличением конц-ии PuO_2SO_4 от 0,05 в $2{,}8 \cdot 10^{-5}$ *М* до 1,7 в $2 \cdot 10^{-3}$ *М* р-ре; при увеличении конц-ии до $9 \cdot 10^{-3}$ выход не изменяется. В р-рах с конц-ией $PuO_2SO_4 > 1{,}5 \cdot 10^{3}$ *М* наблюдается последействие, длящееся несколько дней и обусловленное, по мнению авторов, медленным восстановлением Pu(6+) перекисью водорода, которая образуется в р-ре в небольших кол-вах. Выход восстановления зависит как от конц-ии кислоты, так и от конц-ии ионов SO_4^{2-}. Л. Бугаенко

35502. **О природе нерастворимого продукта, образующегося при радиолитическом окислении бензола в воде. Барелко Е. В., Карташева Л. И., Проскурнин М. А.,** Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 1, 74—77

Исследовано строение осадка, образующегося при радиолизе р-ров бензола в воде в отсутствие O_2. Элементарный анализ осадка, определение его мол. веса, а также изучение УФ- и ИК-спектров поглощения его спирт. р-ров показывают, что выпадающий в осадок продукт не является дифенилом, как это предполагалось ранее (Stein G., Weiss J., J. Chem. Soc., 1949, 3245). По-видимому, исследованный осадок состоит в

основном из диоксидифенила, для которого предложена авторами возможная схема образования.

В. Кронгауз

35503. **Облучение рентгеновскими лучами L-яблочной кислоты в водных растворах. Патни, Пратт** (X-irradiation of L-malic acid in aqueous solutions. Putney F. K., Pratt A. W.), Radiation Res., 1956, 5, № 2, 134—145 (англ.)

Исследовано действие рентгеновских лучей (186-*кв*) на 0,0005—0,005 *M* р-ры соли L-яблочной к-ты (I); мощность дозы равнялось (1,1—2,6)10^{17} *эв/мл мин.* В р-рах, насыщенных O_2, выход разложения I равен 2,6. Главным продуктом является кетоянтарная к-та (II) с выходом 1,7 и α-окси-β-кетоянтарная к-та (III). Пировиноградная к-та образуется с выходом 0,08; $G(H_2) = 0,47$; $G(H_2O_2) = 2,66$; $G(CO_2) = 0,38$. Продукты разрушения четырехуглеродной цепи (ацетат, формиат, формальдегид) и тартрат не обнаружены. Выход II возрастает при увеличении конц-ии O_2, достигает максим. значения в $2 \cdot 10^{-5}$ *M* р-ре O_2 и снижается при дальнейшем увеличении конц-ии O_2. Влияние конц-ии I в исследованных пределах не обнаружено. В р-рах, насыщенных He, выход разложения I равен 2,2; II и III не образуются.

Л. Бутаенко

35504. **Влияние растворенных веществ на радиолиз циклогексана. Шулер** (The effect of solutes on the radiolysis of cyclohexane. Schuler Robert H.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1472—1476 (англ.)

При радиолизе γ-лучами циклогексана (I) в присутствии J_2 (конц-ия $< 10^{-3}$ *M*) $G(H_2)$ не изменяется по сравнению с чистым I. Увеличение конц-ии J_2 до 10^{-2} *M* приводит к уменьшению $G(H_2)$ на 40%; дальнейшее увеличение конц-ии J_2 не приводит к существенному уменьшению $G(H_2)$. При радиолизе I в присутствии CH_3J, $CH_3J + J_2$, $CH_3J + (C_6H_5)_3CH$, C_2H_5J, CH_3Br, SO_2, $CCl_4 + (C_6H_5)_3CH$ получена аналогичная зависимость от конц-ии растворенных в-в. Отсутствие HJ после облучения разб. р-ров J_2 в I свидетельствует, по мнению автора, о том, что р-ция H с J_2 не протекает, а H_2 образуется в результате взаимодействия «горячих» атомов H с молекулами I. Автор предполагает, что уменьшение $G(H_2)$ при увеличении конц-ии J_2 и других добавок выше 10^{-2} *M* вызвано захватом молекулами этих в-в свободных электронов, образующихся при радиолизе. При радиолизе р-ра CH_3J в I $G(CH_4)$ быстро возрастает с ростом конц-ии р-ра, достигая предельного значения (~ 17) при мол. доле CH_3J ~ 0,005. Прибавление к р-ру акцепторов свободных радикалов $(C_6H_5)_3CH$ и J_2 резко снижает $G(CH_4)$, что указывает на цепной характер распада CH_3J. Разложение CH_3Br в I протекает не по цепному механизму. При радиолизе р-ров SO_2, CCl_4, CH_3Br и J_2 образуются продукты их взаимодействия с I: $C_6H_{12}SO_3H \cdot H_2O$ (после стояния на воздухе), HCl, HBr, HJ (при экстракции водой). Введение HJ в I значительно увеличивает $G(H_2)$.

В. Кронгауз

35505. **Облучение углеводородов нефти. I. Бомбардировка жидких бутанов электронами. Кинан, Линколн, Роджерс, Бурвассер** (Irradiation of petroleum hydrocarbons. I. Electron bombardment of liquid butanes. Keenan V. J., Lincoln R. M., Rogers R. L., Burwasser H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5125—5128 (англ.)

Исследовано действие 1 *Мэв* электронов на жидкие *н*-бутан (I) и изобутан (II) при т-ре от —30 до —50° в проточной циркуляционной установке при дозах, достигающих $32 \cdot 10^{24}$ *эв*, и глубине превращения до ~22 вес.%. Основные продукты радиолиза I: H_2, C_2H_6, бутен, октан и октен, высшие углеводороды, в частности C_{12}. Основные продукты радиолиза II: H_2, CH_4, пропен, изобутен, углеводороды C_6 и C_8. В углеводородах C_8, образующихся при радиолизе I, после их гидрирования найдены *н*-октан, 3-метилгептан, 3,4-диметилгексан, 2,3-диметилгексан. В углеводородах, образовавшихся при радиолизе II, аналогичным образом обнаружены 2,5-диметилгексан, 2,2,4-триметилпентан, 2,2,3,3-тетраметилбутан, 2,4-диметилгексан, 2,3,3-триметилпентан. Высказаны предположения о возможных путях образования углеводородов C_8.

И. Верещинский

35506. **Изучение реакций трития. III. Спирты и ацетон. Хофф, Роуленд** (Studies of the tritium labeling reaction. III. Alcohols and acetone. Hoff Wilford J., Jr, Rowland F. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 18, 4867—4872 (англ.)

Р-ры $LiNO_3$ и LiCl в метаноле, этаноле и ацетоне облучались нейтронами ($1,8$—$4,0 \cdot 10^{12}$ *нейтрон/см² сек*); продукты взаимодействия изотопа T, образующегося в результате ядерного превращения $Li^6(n, \alpha)H^3$, с р-рителями (P) идентифицировались путем химич. анализа и выделялись с макроносителем; содержание T в них измерялось при помощи счетчика внутреннего наполнения. В продуктах обнаружены различные спирты, CH_2O и CH_3CHO. Предполагается, что атомы (или ионы) отдачи T вступают в р-ции следующих типов: 1) внедрение в молекулу P вместо атома H; 2) внедрение в молекулу P вместо группы CH_3; 3) внедрение вместо H в группу $—CH_2—$ спирта с последующим распадом образовавшейся возбужденной молекулы на альдегид и H; 4) внедрение T в группу $> C = O$ кетона с образованием соответствующего спирта TC(OH); 5) $T + = O \rightarrow OT$; $T + —O— \rightarrow —OT$. При облучении р-ров при —196 и —78° состав продуктов тот же, что и при комнатной т-ре. Часть II см. РЖХим, 1957, 29844.

Г. Королев

35507. **Радиационная химия твердых парафинов. Сноу, Мойер** (Radiation chemistry of solid paraffins. Snow A. I., Moyer H. C.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1222-1223 (англ.)

Исследовано действие смешанного излучения выгоревшего реакторного топлива на твердые парафины $C_{20}—C_{31}$ с основной фракцией $C_{26}—C_{27}$. Выход полимера и число двойных связей в мономере и полимере линейно растет с общей дозой (максим. доза $970 \cdot 10^6$ рентген). Кол-во двойных связей, приходящихся на 27 атомов C, в полимере значительно больше, чем в мономере. Экстраполяция кол-ва двойных связей к нулевой дозе дает для мономера величину, равную 0, для полимера 0,36. Это связано, по мнению авторов, с тем, что необходимым условием возникновения поперечной связи между углеводородными цепями является образование в молекуле мономера двойной связи. При отрыве H от атома C, соседнего с двойной связью, образуется устойчивый свободный радикал, вступающий в р-ции, ведущие к полимеризации.

В. Кронгауз

35508. **Действие электронов на фотослои. Фризер** (L'action des électrons sur les couches photographiques. Frieser Hellmut) Sci. et inds photogr., 1957, 28, № 11, 436—444 (франц.)

Исследовано фотографич. действие электронов с энергией 52—92 *кэв* на эксперим. и фабричные AgBr-фотослои толщиной *h* 2,8—60 μ с диаметром зерна *d* 0,015—0,6 μ. Оптич. плотность *D* пропорциональна дозе электронов вплоть до $D_{макс}$. Электронная чувствительность увеличивается с ростом *h* и с конц-ией AgBr, достигая максим. значения при равенстве между толщиной слоя и пробегом электрона. Теоретич. и эксперим. определения пробега дали близкие результаты. Чувствительность возрастает пропорционально $d^{1,8}$. Зернистость, определенная из коэф. Каллье, слабо зависит от конц-ии AgBr, а гранулярность, определенная из средней флуктуации *D*, растет с конц-ией AgBr.

А. Хейнман

35509. Спектры поглощения кристаллов бромистого серебра. Гренишин С. Г., Солодовников А. А., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 4, 243—252

Показано, что в результате облучения кристаллов AgBr УФ-лучами образуется только одна полоса поглощения при 650 *мμ*, обусловленная колл. частицами Ag. Дополнительные полосы при 430—440 *мμ* (AgBr) и 380—390 *мμ* (AgCl), обнаруженные Мейкляром и Пуцейко (Докл. АН СССР, 1950, **73**, 63; Ж. эксперим. и теор. физ., 1951, **21**, 341) и приписанные ими *F*-центрам, фактически обусловлены рассеянным светом в спектрофотометре и частично макродефектами в кристаллах (сквозные пузырьки воздуха, царапины и т. п.). Подобные «*F*-полосы» наблюдались при дифференциальном методе измерения во всех средах с крутыми краями полосы собственного поглощения (водн. р-ры красителей, стекла и др.). Температурные смещения края собственного поглощения AgBr, приписанные Мейкляром и Шиманским (РЖХим, 1955, 11211) термич. образованию *F*-центров, фактически связаны с ошибками в методике опытов. А. Хейнман

35510. Устойчивость соляризованного скрытого изображения. Аренс, Ненс (Haltbarkeit des latenten Solarisationsbildes. Arens H., Nens U.), Z. wiss. Photogr., 1957, 51, № 7—12, 169—174 (нем.)

Фотопленку Агфа-ДД (I), эксперим. эмульсию по Люппо — Крамеру и пептизированный осадок AgBr (II) экспонировали под ступенчатым клином для получения соляризованного скрытого изображения (СИ) и нагревали 0—280 час. при 100—130°, периодически испытывая образцы проявлением в оксалате Fe. Установлено, что в процессе нагревания происходит постепенное увеличение оптич. плотности *D* проявленного изображения как в нормальной, так и в соляризованной области экспозиций, приводящее к равномерному почернению фотоматериала через 120 час. в случае I и через 3 часа в случае II. В области соляризации *D* растет значительно медленнее, чем в области нормальных экспозиций. В присутствии избытка ионов Br^- наблюдается стабилизация СИ, особенно заметная в области соляризации. Окисление СИ с помощью $K_3Fe(CN)_6$ равномерно повышает *D* в процессе нагревания во всей области экспозиций. Избыток ионов Br^- в этом случае стабилизирует СИ только в области соляризации. Ю. Мошковский

35511. Структура сенсибилизирующих красителей, адсорбированных на кристаллах галоидного серебра. I. Цианины на AgJ. II. Цианины на AgBr и AgCl. Соноикэ, Окабэ (Sonoike Sanemi, Okabe Hideo), Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1957, **26**, № 8, 392—397, 397—402 (японск.; рез. англ.)

I. Электронографическим методом исследована структура адсорбционных слоев цианинйодидов (I) (тиа- и оксакарбоцианинов и цианинов) на кристаллах AgBr. Адсорбированные I образуют полимолекулярные слои. Некоторые слои дают резкую дифракционную картину, другие — диффузную. После вымывания адсорбированных I этиловым или бутиловым спиртом наблюдается только картина, характерная для AgJ (II). Это показывает, что I реагируют с AgBr, образуя II, на котором адсорбируется краситель. Структура I, дающих резкую электронограмму, весьма близка к структуре II, и различие в параметрах решетки I и II не превышает 2—3%. I образуют устойчивые слои на гранях (100) монокристалла II, ориентация которых близка к таковой на гранях (001). Боковое расстояние Δ между рядами адсорбированных молекул I равно 4,59 А, т. е. совпадает с расстоянием между рядами ионов решетки II в плоскости (100). Наклон молекул к поверхности II равен 60°, толщина молекул 4 А.

II. Тем же методом исследована структура цианинбромидов и цианинхлоридов, адсорбированных на монокристаллах AgBr и AgCl, выращенных из расплава. Слои красителей, полученные методом испарения из водн. или спирт. р-ров, имеют полимолекулярное строение. Расстояние Δ определяется толщиной молекул и углом наклона к поверхности. Если Δ равно расстоянию между рядами ионов на поверхности кристалла, то адсорбция регулярна. При сильном взаимодействии кристалла и красителя Δ слегка изменяется, при более слабом взаимодействии ориентация волокниста, при еще более слабом — случайна. 3,3'-диэтил-9-метилтиакарбоцианинбромид на AgBr имеет собственное Δ ~ 6 А и регулярно адсорбирован рядами ионов, разделенными промежутком 5,75 А. Следовательно, молекулы красителя толщиной ~ 3,5 А образуют угол 40° с поверхностью кристалла. 1,1'-диметил-2,2'-цианинбромид на AgBr имеет собственное Δ ~ 4 А и регулярно адсорбирован рядами ионов, разделенными промежутком 4,06 А, под углом ~ 60° к поверхности. 1,1'-диэтил-2,2'-цианинхлорид на AgCl имеет собственное Δ ~ 4,3 А и обнаруживает волокнистую ориентацию или собственную структуру кристаллич. красителя. А. Хейнман

См. также: Фотохимия 35431

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

35512. Измерения диффузии в водных растворах различной вязкости. Бьянкерия, Кегелс. (Diffusion measurements in aqueous solutions of different viscosities. Biancheria Amilcare, Kegeles Gerson), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5908—5912 (англ.)

Диффузия ~ 0,5%-ных гликольамида (I) или ацетамида (II) исследована методом Гуи в различных водн. р-рах, вязкость (η) которых за счет небольших добавок 3-го компонента доводилась до величины, превышающей η чистой воды (η_0) на 2—7%. Показано, что относительные декременты коэф. диффузии (*D*) как I, так и II всегда меньше соответствующих инкрементов вязкости. Классич. соотношение $D_0 = D\eta/\eta_0$ для I и II не выполняется. При одинаковых η/η_0 декремент *D* существенно зависит от природы 3-го компонента. Изменения *D* происходят симбатно с ростом объемной доли 3-го компонента. На этом основании авторы считают, что изменения *D* в исследованных системах обусловлены не увеличением макроскопич. вязкости р-ров, а непосредственным торможением диффузии 2-го компонента молекулами 3-го компонента (РЖХимБх, 1956, 10361). Таким образом, гидродинамич. часть концентрационной зависимости *D* в чистых р-рителях также обусловлена самоторможением малых диффундирующих молекул. С. Френкель

35513. Локализация электростатических зарядов в модели Кирквуда для органических ионов. Танфорд (The location of electrostatic charges in Kirkwood's model of organic ions. Tanford Charles), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 20, 5348—5352 (англ.)

Взаимодействие между электростатич. зарядами у органич. ионов описывается моделью Кирквуда, в которой формально отождествляется органич. ион с полостью малой диэлектрич. проницаемости в непрерывном р-рителе. Показано, что крит. параметром, определяющим энергию взаимодействия *U* на основе этой модели, является глубина *d* внутри полости, на которой расположены заряды или диполи. Принима-

ется, что *d* равна 1,0 А для дискретных зарядов и ~1,5 А для диполей. Эти значения согласуются с полученным ранее при рассмотрении взаимодействия зарядов на белковых молекулах (РЖХим, 1958, 24407). На основе этих данных для *d* проведен расчет *U* и таким образом рК для близких к-т, различающихся присутствием ионизуемых или дипольных заместителей: для ряда аминокислот; диаминов, дикарбоксильных и бицикло-(2,2,3)-октан-1-карбоксильных к-т. Автор отмечает, что в ряде случаев удается уточнить конфигурацию соответствующих молекул (сферическая или эллипсоидальная). С. Френкель

35514. **Результаты современных исследований электролитов. Фалькенхаген** (Ergebnisse der modernen Elektrolytforschung. Falkenhagen Hans. Sitzungsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1957, № 2, 26 S., ill.) (нем.)

Обзор работ автора и его школы, в основном, относящихся к сильным электролитам. Библ. 16 назв. М. Сурова

35515. **Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. IV. Исследование термодинамических свойств хлористого водорода в спиртах. Измайлов Н. А., Александров В. В.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 12, 2619—2626 (рез. англ.)

Исследовалось влияние хим. природы и диэлектрич. свойств р-рителя на термодинамич. свойства сильных к-т. На основании анализа литературных данных (РЖХим, 1955, 28562) авторы предположили, что изменение энергетич. состояния ионов к-т в р-рах является функцией не только изменения диэлектрич. проницаемости (*D*) среды, но и основности р-рителя, характеризуется величиной нормальных потенциалов. Различия в основности неводн. р-рителя и воды количественно выражаются величиной константы обмена протона между водой и неводн. р-рителем. Компенсационным методом измерены э. д. с. цепи Pt(H_2) | HCl | AgCl · Ag в *н*-бутиловом, изопропиловом, изобутиловом, изоамиловом и бензиловом спиртах в широком диапазоне конц-ий хлористого водорода. Определены нормальные потенциалы указанной цепи во всех изученных р-рителях, рассчитаны нулевые и обычные коэф. активности HCl. Исследованы спектры поглощения метилового желтого в этих спиртах при малых добавках воды и на основании полученных результатов рассчитаны константы обмена протона между спиртом и водой. Сделан вывод, что энергия ионов к-т в бесконечно разб. р-рах действительно зависит не только от *D*, но и от основности р-рителя. Подтверждена линейная зависимость коэф. активности от 1/*D*. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 13869. М. Сурова

35516. **Ионизация сильных электролитов. V. Протонный магнитный резонанс в серной кислоте. Худ, Рейлли** (Ionization of strong electrolytes. V. Proton magnetic resonance in sulfuric acid. Hood G. C., Reilly C. A.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 5, 1126—1128 (англ.)

Изучено магнитное резонансное поглощение в водн. р-рах H_2SO_4 и рассчитаны степени диссоциации α_1 и α_2. При содержании H_2SO_4 (*x*) 0,553; 0,689 и 0,958 (в мольных долях) α_1 равна 0,66; 0,40 и 0,04. При *x* 0,345; 0,133; 0,069; 0,0099 и 0,0048 α_2 соответственно равна 0,05; 0,26; 0,30; 0,64 и 0,93. Результаты согласуются с данными, полученными из спектров комб. расс. (Young T. F. Record Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lab.), 1951, 12, 81). Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 54033. С. Дракин

35517. **Электрохимические исследования в ряду редких земель. Часть 2. Малонаты редких земель. Целс, Нанколлас** (Electrochemical studies in the rare earth series. Part 2. Rare earth malonates. Celles E., Nancollas G. H.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 5, 680—685 (англ.)

На основании потенциометрич. измерений pH при 25 и 35° вычислены термодинамич. константы ассоциации *K* катионов La^{3+}, Gd^{3+} и Lu^{3+} с малонат-ионом $CH_2(COO)_2^{2-}$, энтальпия ΔH, свободная энергия ΔG, энтропия ассоциации ΔS(асс.) и гидратации ΔS (гидр.) ионных комплексов: $M^{3+} + A^{2-} \rightarrow MA^+$; $K_1 = (MA^+)/(M^{3+})(A^{2-})$; $MA^+ + A^{2-} \rightarrow MA_2^-$; $K_2 = (MA_2^-)/(MA^+)(A^{2-})$, где M^{3+} — ион редкоземельного элемента, A^{2-} — анион малоновой к-ты, в скобках активности соответствующих ионов. Коэф. активности рассчитывались по ур-нию Девиса. Для расчета численных значений констант равновесия использовался графич. метод. Константы ассоциации ($K \cdot 10^{-5}$) при 25 и 35° и термодинамич. функции для ионов лантана, гадолиния и лютеция с малонат-ионом соответственно равны: 1,00; 2,45; 5,25 и 1,30; 3,25; 7,00; ΔH (*ккал/моль*) 4,8; 5,1; 5,2; ΔG (*ккал/моль*) —6,79; —7,32; —7,77; ΔS(асс.) (энтр. ед.) 39,42; 44 и ΔS(гидр.) —80; —84; —87. Отмечено, что свободная энергия ассоциации при 25° для малонатов и оксиацетатов редких земель являются величинами одного порядка. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 22262. Ю. Третьяков

35518. **Молекулярная ассоциация водных растворов карбоновых кислот из данных измерений э. д. с. Наш, Монк** (The molecular association of some carboxylic acids in aqueous solution from e. m. f. measurements. Nash G. R., Monk C. B.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4274—4280 (англ.)

На основании потенциометрич. измерений с помощью ячейки H_2 | HCl, водн. р-р HA | AgCl | Ag, где HA — 0,6 *Мл* р-р CH_3COOH (I), C_2H_5COOH (II) или C_5H_7COOH (III), рассчитаны нормальные электродные потенциалы $E°$ Ag-AgCl-электрода в интервале 15—45°. По методу Харнеда в ячейке буферного типа определены константы диссоциации K_1 слабых к-т той же конц-ии. Установлены константы димеризации $L = (m_{HA})^2/m_{(HA)_2}$ (*m* — моляльность) для **I**, **II** и **III**, используя найденные величины $E°$ и K_1, которые при 15, 20, 25, 30, 35, 40 и 45° соответственно равны: 18,2, 18,5, 18,0, 16,8, 17,2, 16,6 и 17,0; 10,8, 10,3, 10,2, 9,5, 9,5, 9,5 и 8,8; 6,8, 6,8, 6,7, 6,6, 6,9, 7,1 и 7,0. Приведенные величины несколько меньше данных, полученных другими методами. Отмечено, что димеризация возрастает с ростом длины цепи. О. Коновалов

35519. **Парциальные молярные теплоты растворения воды в пятиокиси азота и нитрата калия и серной кислоты в азотной кислоте при 0°. Ллойд, Уайатт** (The partial molar heats of solution of water in dinitrogen pentoxide solutions and of potassium nitrate and sulphuric acid in nitric acid at 0°. Lloyd L., Wyatt P. A. H.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4262—4267 (англ.)

Приведены уд. теплоемкости и молярные теплоты растворения воды в р-рах N_2O_5 при конц-ии 78,8—89,5% N_2O_5 и для р-ров KNO_3 и H_2SO_4 в 100% HNO_3 до конц-ии ~ 2 *М*. Результаты, полученные для NHO_3, не соответствуют тому, что можно было бы ожидать в случае простой диссоциации р-рителя с образованием продуктов, имеющих определенные числа сольватации. С. Дракин

35520. **Размеры и гидратация неорганических ионов по данным измерений вязкости и плотности. Куручев, Сарджесон, Уэст** (Size and hydration of inorganic ions from viscosity and density measurements. Kurucsev T., Sargeson A. M., West B. O.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 11, 1567—1569 (англ.)

Гидродинамические радиусы ионов [Fe(2,2'-бипиридин)$_3$]$^{2+}$, [Fe(1,10-фенантролин)$_3$]$^{2+}$, [гексол]$^{6+}$ и $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ составляют соответственно 5,9, 6,5, 5,9 и

5,6 А; числа гидратации тех же ионов равны 9, 17, 22 и 1. Установлена применимость ур-ния Эйнштейна к частицам с диам. ~10 А. С. Дракин

35521. Кислотно-основное равновесие. Сообщение IV. Азофенилпиридин. Фоффани, Фоффани (Equilibri acido — base. Nota IV: Azofenil — piridine. Foffani Antonio, Foffani Maria Regina), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, 23, № 1-2, 60—62 (итал.)

Спектрофотометрическим методом исследовалось равновесие протонизации в р-рах 2- и 4-азофенилпиридина (I) с ионной силой 0,05 при 25°. С помощью спирт. буферных смесей р-ры доводились до определенного значения pH. В интервале pH 1—4 наблюдалось для обоих изомеров смещение полосы связи азогруппа-пиридиновое кольцо в сторону меньших частот. Рассчитаны показатели констант равновесия протонизации, равные 2,0 для 2-изомера и 3,5 для 4-изомера. Отмечено специфич. влияние различных буферных смесей на расположение полос поглощения 322 и 312 *mμ*. Контрольными опытами установлена независимость спектров поглощения р-ров азобензола и 3-азофенилпиридина от pH. Полученные данные сопоставлены с результатами по протонизации парадиметиламиновых производных изомеров I (РЖХим, 1955, 23582). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 18674. Б. Каплан

35522. Расчет концентрации водородных ионов в водных растворах слабых и средней силы кислот на основании констант диссоциации. Жако (Calcularea concentraţiei ionilor de hidrogen în soluţiile apoase ale acizilor slabi şi de tărie mijlocie pe baza constantelor de disociere. Zsako Ioan), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR Fil. Cluj. Ser. I. 1955, 6, № 3—4, 121—130 (рум.; рез. русск., франц.)

Выведено общее ур-ние 6-й степени для расчета конц-ии водородных ионов [H+], учитывающее диссоциацию воды и значения констант диссоциации (*K*) для всех возможных ступеней диссоциации в случае многоосновных к-т. Приведены 18 упрощенных ур-ний, справедливых при значениях *K* от 0 до 10^{-1} в интервале конц-ий 10^{-1}—10^{-4} *M*. При вычислении [H+] с помощью этих ур-ний ошибка ⩽0,01. Эти ур-ния пригодны также для расчета [OH−] в водн. р-рах слабых щелочей. Б. Маноле

35523. Универсальный буферный раствор по Бриттону и Робинсону с постоянной ионной силой. Кох-Фругони (Tampone universale di Britton e Robinson a forza ionica costante. Coch Frugoni Juan Alberto), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 4, 403—407 (итал.)

Рассмотрена по Бриттону и Робинсону (Britton H. T. K., Robinson R. A., J. Chem. Soc., 1931, 458, 1456) зависимость pH буферного р-ра от ионной силы, а также от кол-ва (*n* в *мл*) 0,2 н. NaOH, прибавляемой к 1000 *мл* буферного р-ра для получения требуемого pH. Последняя зависимость представлена ур-нием pH = 1 + 0,0113 *n*. Определены кол-ва KCl, необходимые для установления данной ионной силы буферного р-ра. См. также РЖХим, 1957, 11970. Н. Туркевич

35524. Изучение химии галогенов и полигалогенидов. IX. Исследование электропроводности ионов высших полийодидных комплексов в растворах в ацетонитриле. Попов, Ругг, Скелли (Studies on the chemistry of halogens and of polyhalides. IX. Electrical conductance study of higher polyiodide complex ions in acetonitrile solutions. Popov Alexander I., Rygg Ralph H., Skelly Norman E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 22, 5740—5744 (англ.)

Проведено исследование условий образования и устойчивости высших полийодидов в трийодид-йодных р-рах ранее предложенным методом (РЖХим, 1955, 31313). Из полученных результатов по электропроводности р-ров полийодидов тетраметиламмония и тетрапропиламмония в ацетонитриле следует, что ион гептайодида J_7^- устойчив в р-рах при конц-иях ⩾10^{-2} *M*. В таких р-рах J_7^- является высшим возможным полийодидным ионом. В области более низкой конц-ии J_7^- начинает диссоциировать на пентайодид J_5^- и йод J_2, и при конц-ии $9 \cdot 10^{-4}$ *M* диссоциация протекает практически до конца. Пентайодид становится неустойчивым при конц-ии ⩽ $2 \cdot 10^{-4}$ *M* и диссоциирует по схеме $J_5^- \rightleftarrows J_3^- + J_2$. Рассчитанные нижние пределы констант диссоциации (в предположении, что соответствующие полийодиды диссоциированы на 90%) для иона гептайодида $7{,}0 \cdot 10^{-3}$, для иона пентайодида $2{,}0 \cdot 10^{-3}$. Спектры поглощения пентайодидов и гептайодидов аналогичны спектрам трийодидов, только максимум поглощения расположен несколько выше. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 31846. Э. Тетерин

35525. Исследование спектров поглощения водных растворов некоторых кобальтовых солей в видимой области. Ким Хи Ин, Сухак ка мулли, Математика и физика, 1957, 1, № 3, 19—29 (кор.; рез. русск.)

Исследовались спектры поглощения водн. р-ров $CoCl_2$; $Co(NO_3)_2$ и $CoSO_4$ в интервале конц-ий $1 \cdot 10^{-1}$—$1 \cdot 10^{-4}$ *Мл* при 20, 40, 60, 80 и 98°, а также для случая увеличения конц-ии ионов хлора с целью изучения влияния ионов друг на друга. Для всех случаев наблюдалась полоса поглощения при 500—520 *mμ*, которая, по мнению автора, обусловлена электронным переходом из состояния 3*d* в состояние 4*s*. Из резюме автора

35526. Растворы соляной кислоты, содержащие кремнезем. Часть II. Потенциометрические измерения. Хуссейн-Садек, Сассон-Абухарун (Hydrochloric acid solutions containing silica. Part II. Potentiometric measurements. Hussein Sadek, Sasson Abouharoun), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 6, 447—451 (англ.)

Произведены параллельные измерения pCl (с помощью Ag-AgCl-электрода) и pH р-ров HCl, содержащих низкомолекулярную кремневую к-ту, с целью изучения образования соединений обоих компонентов (Sadek, J. Indian Chem. Soc., 1952, 29, 507). Показано, что в 0,1 н. р-рах HCl, содержащих 0,02—0,056 молей SiO_2 в 1 *л*, наблюдается адсорбция HCl на SiO_2 с отношением $Cl^- : SiO_2 \approx 0{,}175$. В исследованных р-рах $pCl = 1{,}633 + 4(SiO_2)^{1{,}2}$. Часть I см. РЖХим, 1958, 20760. В. Анохин

35527. Влияние неэлектролитов на растворимость электролитов. Гросс. Кан (Über die Beeinflussung der Löslichkeit von Elektrolyten durch Nichtelektrolyte. Groß Philipp, Kahn Fanny), Monatsh. Chem., 1955, 86, № 3, 371—378 (нем.)

Исследовано влияние этилового и изопропилового спиртов, ацетона, мочевины и гликоколя (I) на растворимость бинарных электролитов, в основном состоящих из одно- и трехвалентных комплексных ионов: $[Co(NH_3)_4C_2O_4][Cr(NH_3)_2(CNS)_4]$ (соль Рейнеке); $TlBrO_3$; $[Co(NH_3)_5Cl]S_2O_3$; $[Co(NH_3)_5H_2O][Fe(CN)_6] \cdot {}^1/_2H_2O$; $La[Co(CN)_6] \cdot 2H_2O$. Установлено, что I и мочевина повышают растворимость солей, а другие в-ва понижают и что абс. величина влияния I на растворимость каждой соли значительно больше, чем действие других добавок. Показано, что влияние добавки тем сильнее, чем больше валентность ионов. Наблюдалась линейная зависимость растворимости соли от конц-ии вводимого в-ва, кроме соли Рейнеке. По мне-

нию авторов, для вышеприведенных солей, так же как в случае многовалентных ионов, обычная электростатич. теория часто непригодна для колич. оценки данного эффекта, и неэлектростатич. силами нельзя пренебрегать, а в некоторых случаях они являются даже решающими. М. Сурова

35528. **Гидролиз двухвалентного свинца и его влияние на растворимость йодата свинца. Мисра, Пани** (Hydrolysis of lead^{II} and its effect on the solubility of lead iodate. Misra R. N., Pani S.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 5, 387—392 (англ.)

Измерялась растворимость йодата свинца в 0,3—0,02 *M* водн. р-рах $NaClO_4$, в $HClO_4$ той же конц-ии, смесях $NaClO_4 + HClO_4$ с одинаковой ионной силой и $HClO_4 + KJO_3$. Повышение растворимости с увеличением конц-ии $NaClO_4$ объясняется ростом ионной силы р-ра. Более высокая растворимость в $HClO_4$ и смесях $NaClO_4 + HClO_4$ обусловливается гидролизом Pb^{2+}. При этом произведение растворимости определяется соотношением $K_s \cdot [H^+] + K_s k$, где K_s — постоянная величина, k — константа равновесия первой ступени гидролиза. Таким образом при низких значениях pH произведение растворимости зависит от конц-ии ионов H^+, а при более высоких — не зависит от pH. Среднее значение k 0,121. Н. Рябцев

35529. **Изменение растворимости окиси лантана в воде в зависимости от pH. Льюис** (The variation with pH of the solubility of lanthanum oxide in water. Lewis D. C.), Chemistry and Industry, 1957, № 37, 1238 (англ.)

Радиометрическим методом с применением в качестве меченого атома изотопа La^{140} исследовалась растворимость окиси лантана в H_2O в интервале конц-ий 0,005—63,4 *мг* La_2O_3 на 1 *л*. Активность р-ра измерялась жидкостным счетчиком и сравнивалась со стандартным р-ром. Согласно полученным данным растворимость La_2O_3 в воде пропорциональна конц-ии ионов H^+ в степени 1,5 при pH 7,5—10,5, что указывает на повышенный гидролиз окиси лантана в этих пределах pH. По-видимому, происходит образование ионов типа $La(OH)_2^+$, $La(OH)^{2+}$ или многоядерных $La[La(OH)_3]^{3+}$. Н. Рябцев

35530. **Растворы спиртов в неполярных растворителях. Часть IV. Термодинамические свойства гликолей в бензоле, гептане и циклогексане. Стейвли, Милуорд** (Solutions of alcohols in non — polar solvents. Part IV. Some thermodynamic properties of glycols in benzene, heptane, and cyclohexane. Staveley L. A. K., Milward G. L.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4369—4375 (англ.)

Синтетическим методом (J. Chem. Soc., 1951, 2516) в широком интервале т-р измерены растворимости пяти гликолей (этилен-, триметилен-, тетраметилен-, пентаметилен- и гексаметиленгликоли) в бензоле (I), гептане (II) и циклогексане (III) и рассчитаны теплоты ΔH и стандартные энтропии ΔS° растворения. Во всех р-рителях наблюдается линейная зависимость между ΔH и ΔS^0. Специфичность взаимодействия молекул р-рителя и растворенного в-ва проявляется в том, что не наблюдается равномерного изменения растворимости в данном р-рителе с ростом мол. веса гликоля (IV). Более того, зависимость ΔH и ΔS^0 от числа атомов углерода в молекуле **IV** «чередуется», т. е. за большим инкрементом ΔH или ΔS^0 при переходе от одного гликоля к другому следует небольшой инкремент и наоборот. Переходы, дающие большие инкременты в II, приводят к меньшим в **I** и в **III**. Предложено объяснение этого эффекта для р-ров в II. Часть III см. РЖХим, 1956, 61151. О. Коновалов

35531. **Показатели преломления некоторых органических соединений при различных температурах и их температурные коэффициенты. III. Риковский, Царич** (Индекс преламања неких органских једињења на разним температурама и његов температурни коефицијент. III. Риковског Илија, Цариħ Вера), Гласник Хем. друштва, 1957, **22**, № 2, 87—91 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Определены показатели преломления при различных т-рах и рассчитаны температурные коэф. для шести чистых органич. соединений в жидком состоянии: октанол-2, кротоновый альдегид, *н*-масляный альдегид, бензотрихлорид, *n*-хлортолуол и 2,6-лутидин. Экспериментально установлено, что n — показатели преломления в жидком состоянии всех шести исследованных соединений в изученном температурном интервале (10—60°), являются линейной функцией т-ры, что может быть выражено ур-нием $n_t = n_0(1 + bt)$. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 54452. Из резюме авторов

35532. **Модель для растворов металлов в аммиаке. Йортнер** (Model for metal ammonia solutions. Jortner Joshua), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 3, 823—824 (англ.)

Показано, что некоторые фотохим. и энергетич. данные для р-ров металлов в жидком аммиаке могут получить полуколич. интерпретацию на основе усовершенствованной модели электронной полости. Эта модель основана на модели Ландау для захвата электрона. Электрон может быть связан в потенциальном колодце, образовавшемся в результате поляризации среды этим же самым электроном. Подобная картина, по мнению автора, приложима к жидким системам и по существу аналогична предложенной для спектров поглощения анионов. При расчете потенциальной энергии принимаются во внимание только электростатич. взаимодействия. В потенциальном колодце имеется бесконечное кол-во стационарных состояний. Рассчитываются энергии перехода между основным и любым другим состоянием. С. Френкель

35533. **Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами в растворах щелочных металлов в жидком аммиаке. Шмидт** (Small angle X-ray scattering from solutions of alkali metals in liquid ammonia. Schmidt Paul W.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 23—28 (англ.)

Приводятся данные по рассеянию рентгеновских лучей (*K*-линия молибдена) в р-рах Li (при конц-иях 0,73—10,5%), Na (3,0 и 18%) и K (5,2%) в жидком NH_3 при —75°. Результаты указывают на существование в данных р-рах центров рассеяния размером порядка 15 А. Структура указанных центров зависит от природы растворенного металла, при этом возможность большого разнообразия этих образований в одном и том же р-ре отсутствует. В р-рах не наблюдаются полости, на предположении о существовании которых основана теория Каплана и Киттеля (РЖХим, 1954, 26828). Обнаруженные центры рассеяния представляют собою полимерные образования из сольватных комплексов ионов металлов, что согласуется с моделью р-ров металлов в аммиаке Беккера, Линдкуиста и Олдера (РЖХим, 1957, 65779). С. Дракин

35534. **Растворы металлов в аминах. I. Электропроводность концентрированных растворов лития в метиламине. Эверс, Янг II, Пансон** (Solutions of metals in amine solvents. I. The conductance of concentrated solutions of lithium in methylamine. Evers E. Charles, Young Archie E. II, Panson Armand J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5118—5120 (англ.)

Определены эквивалентные электропроводности Λ для р-ров Li в метиламине при —22,8°. В р-рах при конц-ии Li (*г-атом/л* $\cdot 10^2$) 3,48, 9,02, 15,52, 25,27, 38,07, 118,4 и 404,2 Λ соответственно равна 53,65, 47,08, 48,06, 55,94, 70,89, 204,4 и 4079. Полученные результаты под-

тверждают, что электрон в метиламине значительно менее подвижен, чем в жидком NH_3. С. Дракин

35535. Об активности калия в сплавах калий-ртуть и калий-свинец в жидком состоянии. Морачевский А. Г., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 8, 1239—1243

Методом измерения э. д. с. концентрационных цепей амальгамного типа, калий | электролит + K^+ | сплав (электролитом служило стекло), определялась активность калия при 280° в сплавах с ртутью и при 575° в сплавах с Pb. Для системы калий — ртуть на кривой интегральной избыточной свободной энергии наблюдается четко выраженный максимум при составе, отвечающем соединению KHg_2. Отмечена связь между формой изотермы активности и составом образующихся соединений. Для системы калий — свинец установлено образование соединения KPb и отсутствие области расслоения в жидком состоянии. Н. Рябцев

См. также: Термодинамика р-ров 35367, 35370. Структура и исслед. состава в-в в р-рах 35107—35114, 35116, 35119, 35121, 35124, 35125, 35152, 35180, 35349, 35415, 36052, 36053, 36246. Р-ры электролитов 35348, 35382, 35412—35414, 35536, 36901. Гидролиз 36062, 36068, 36306, 36318. Расплавы 35345—35347, 35389, 35400, 35539. Теория растворов высокополимеров 38465, их вязкость 38469—38472, 38491

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

35536. Оптический и электрический способы определения чисел переноса электролитов в разбавленных растворах методом движущейся границы. Лоример, Грехэм, Гордон (Optical and electrical methods of determining transference numbers of electrolytes in dilute solutions by the moving boundary technique. Lorimer J. W., Graham J. R., Gordon A. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 10, 2347—2350 (англ.)

Изучалась возможность применения оптич. (ОМ) и кондуктометрич. методов (КМ) наблюдения за движущейся границей при определении чисел переноса. Показано, что использование в качестве канала, по которому движется граница, ячейки Тизелиуса вместо обычных круглых трубок позволяет производить оптич. измерения при более низких конц-иях. Однако при конц-иях ~0,001 н. граница становится нестабильной и искривляется, вероятно, из-за несимметричного распределения т-ры в ячейке. Предложен и подробно описан КМ наблюдения за границей, основанный на том, что при движении границы сопротивление р-ра, расположенного между двумя Pt-электродами, должно изменяться от значения, соответствующего ведущему иону, до значения, соответствующего индикаторному иону. КМ может быть использован при гораздо более низких конц-иях, чем ОМ. А. Попов

35537. Числа переноса хлоридов натрия и лития в безводном этиловом спирте при 25°. Грехэм, Гордон (The transference numbers of sodium and lithium chlorides in anhydrous ethanol at 25°. Graham J. R., Gordon A. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2350—2352 (англ.)

С помощью кондуктометрич. метода (см. пред. реф.) определены числа переноса NaCl и LiCl (0,001—0,0025 н.) в безводн. C_2H_5OH. В качестве анионного индикатора использовался трийодбензоат, удовлетворительного катионного индикатора найти не удалось. Так как функция Лонгсворта (Longsworth L. G., J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 2741) линейно зависела от конц-ии ионов, то путем экстраполяции оказалось возможным определить числа переноса аниона при бесконечном разбавлении (t^0_-). Найдено t^0_- 0,5187 и 0,5607 соответственно для NaCl и LiCl. А. Попов

35538. Эквивалентные и ионные проводимости хлоридов лития, натрия и калия в безводном этиловом спирте при 25°. Грехэм, Келл, Гордон (Equivalent and ionic conductances for lithium, sodium and potassium chlorides in anhydrous ethanol at 25°. Graham J. R., Kell G. S., Gordon A. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2352—2355 (англ.)

Описанным ранее методом с применением постоянного тока (РЖХим, 1954, 28594) измерены проводимости LiCl, NaCl и KCl (0,0001—0,0020 н.) в безводн. C_2H_5OH. У всех трех солей наблюдается образование ионных пар. Методом Шидловского вычислены константы диссоциации *K* ионных пар; *K* — наибольшая для LiCl и наименьшая для KCl. Сравнение эксперим. данных для Li^+, K^+, Na^+ и Cl^- в H_2O, CH_3OH (РЖХим, 1954, 28594) и C_2H_5OH показывает, что, хотя правило Вальдена не выполняется, все же изменение произведения $\lambda^0_\pm \eta$ при переходе от CH_3OH к C_2H_5OH значительно меньше, чем при переходе от H_2O к CH_3OH. Определив t^0_- (см. пред. реф.) и Λ_0, авторы получили величину $\lambda^0_{Cl} = 21{,}85 \pm 0{,}03$. А. Попов

35539. Электропроводность смесей расплавленных хлоридов натрия и кальция. Стори, Кларк (Electrical conductivity of fused sodium chloride-calcium chloride mixtures. Story Joseph B., Clarke John T.), J. Metals, 1957, 9, № 11, 1449—1454 (англ.)

Удельная электропроводность (ϰ) расплавов NaCl, $CaCl_2$ и их смесей определялась при помощи моста переменного тока в кварцевой ячейке с Ni-электродами в атмосфере Ar при 550—900°. Для системы NaCl — $CaCl_2$ найдено для широкого интервала конц-ий, что повышение т-ры сопровождается ростом ϰ. Увеличению содержания $CaCl_2$ в расплаве отвечает падение ϰ. Частичная замена NaCl на KCl (1 мол.%) ведет к некоторому снижению ϰ, тогда как частичная замена $CaCl_2$ на $BaCl_2$ почти не влияет на ϰ. Вычислены значения энергии активации электропроводности для NaCl и $CaCl_2$ в интервале 800—850°, равные соответственно 2,7 и 5,5 *ккал/г.* моль. Ю. Н.

35540. О вычислении электродных потенциалов и электродвижущих сил гальванических элементов. Барон Н. М., Равдель А. А., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 37, 50—61

Критически рассмотрены существующие системы знаков электродных потенциалов (ЭП). Авторы предлагают вместо ряда стандартных окислительных ЭП пользоваться рядом стандартных восстановительных ЭП; за ЭП считать э. д. с. элемента, составленного из стандартного H_2-электрода (ЭП = O) (слева) и данного электрода (справа). При этом ЭП будет положительным, если на электроде самопроизвольно идет процесс восстановления, и отрицательным, если идет процесс окисления. Выражение для ЭП электрода любого типа может быть выведено из ур-ния изотермы хим. р-ции в применении к электродной р-ции восстановления. В. Левинсон

35541. Стандартный электродный потенциал хлорсеребряного электрода. Перли, Грунвальд (Standard Electrode potential of the silver, silver chloride electrode. Purlee E. Lee, Grunwald Ernest), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 4, 990 (англ.)

Описан тип обратимых хлорсеребряных электродов (Э), в которых Ag-электрод получается осаждением Ag-зеркала на Pt-фольге с последующей анодной об-

работкой в 0,05 *M* HCl при $i = 1$ *ма/см*² до получения 15—25% AgO в осадке (РЖХим, 1956, 50358). Для приготовленных описанным методом электродов не наблюдается эффект старения (РЖХим, 1956, 57623; 1958, 544). Равновесный потенциал таких Э в разб. р-рах в смесях диоксан-вода и метанол-вода устанавливается за 10—15 мин. Максим. различие между э. д. с. разных образцов Э 0,03—0,05 *мв*; Э не стареют. И. Киселева

35542. **Электрокапиллярные явления. 2. Тосима** (Toshima S.), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 8, 441—450 (японск.)
Обзор. Библ. 77 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 24304. М. Сурова

35543. **Исследование адсорбционной способности растворов углеводов полярографическим методом. Шульман М. С.**, Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 3, 384—386 (рез. англ.)
По подавлению полярографич. максимума 1-й волны O_2 в 0,02 н. KCl изучалась адсорбционная способность различных углеводов (УВ) на Hg при различных конц-иях УВ. Наименьшим подавляющим действием обладают глюкоза и арабиноза, бо́льшим — сахароза, еще бо́льшим — мальтоза. Наивысшим, почти одинаковым действием обладают декстрины, клейстеризованный и диспергированный крахмал. Установлено, что предельная адсорбция картофельного крахмала наступает при его конц-ии 0,06—0,08%. С. Майрановский

35544. **Некоторые аспекты электродных процессов. Брейер** (Some aspects of electrode processes. Breyer B.), Revs Pure and Appl. Chem., 1956, 6, № 4, 249—266 (англ.)
Обзор. Библ. 71 назв. М. Сурова

35545. **Механизмы электродных процессов. Части I, II. Конуэй** (The mechanisms of processes at electrodes. Parts I, II. Conway B. E.), Chem. in Canada, 1957, 9, № 4, 39—45, № 5, 45—48 (англ.)
Обзор. Библ. 88 назв. М. Сурова

35546. **Механизм гомогенного разложения перекиси водорода. Конуэй** (Mechanism of the homogeneous decomposition of hydrogen peroxide. Conway D. C.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 11, 1579—1580 (англ.)
Автор считает, что полученные новые данные (РЖХим, 1957, 71134) по гомог. разложению H_2O_2 в статич. системе при низких давлениях говорят в пользу мономолекулярного механизма разложения H_2O_2 против цепного механизма. Д. Кнорре

35547. **О разности потенциалов и накоплении составных частей раствора в диффузионном слое при стационарном электролизе. Фрумкин А. Н.**, Докл. АН СССР, 1957, 117, № 1, 102—105
Показано, что при стационарном электролизе бинарного электролита справедливо ур-ние $\Phi + \Delta\varphi = [(n_1 + n_2)/n_1 n_2](RT/F)\ln(a''_{\pm}/a'_{\pm})$, где Φ — разность потенциалов *E* между точкой у поверхности электрода и в середине р-ра, $\Delta\varphi$ — величина концентрационной поляризации, n_1 и n_2 — соответственно зарядность разряжающегося катиона (К) и неразряжающегося аниона (А), $a'_{\pm}$ и $a''_{\pm}$ — соответственно средняя активность К в середине р-ра и непосредственно у поверхности электрода. Для р-ра, содержащего разряжающийся К и неразряжающиеся К и А, с соответствующими значениями n_1, n_2 и n_3, при условии стационарного электролиза при достижении предельного тока по разряжающемуся К справедливо ур-ние $c''_3 = (c'_3)^{n_3/(n_2+n_3)}(c'_2)^{n_3/(n_2+n_3)}$. Показано, что в частном случае $c_3' \ll c_1', c_2'$ происходит значительное обогащение неразряжающегося К в диффузионном слое (напр., при $n_3 = 3$ и $n_2 = 1$ степень обогащения составляет 10^3), которое может быть использовано для его последующего осциллографич. полярографирования. Г. Тедорадзе

35548. **Атомы, ионы и электроны никеля. Уэсли** (Of nickel atoms, ions and electrons. Wesley W. A.), Trans. Inst. Metal Finish., 1955-1956, **33**, 452-470 (англ.)
Обсуждаются причины необратимости электродных процессов при электроосаждении и анодном пассивировании (полном и частичном) Ni в зависимости от чистоты Ni, pH и содержания ионов Cl^- в электролите, а также влияние электронной конфигурации атомов Ni в металле и ионов Ni^{2+} в р-ре на механизм этих электродных р-ций. З. Соловьева

35549. **Своеобразный случай распределения тока в электролите. Бондарь В. В.**, Сообщ. о научно-исслед. работах членов Приморск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 3, 197—200
Если разделить анод и катод при электролизе р-ров солей металлов перегородкой из диэлектрика, имеющей небольшое отверстие, то осаждение металлов (Mn, Cu, Cr и др.) на катоде и растворение анода происходит не равномерно, а кольцами, напоминающими дифракционные кольца. Этот результат автор объясняет на основе представлений об отверстии в мембране как о двухполюсном электроде. Ю. Плесков

35550. **Анодное поведение железа в кислых растворах. Стерн, Рот** (Anodic behavior of iron in acid solutions. Stern Milton, Roth Richard M.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 6, 390—392 (англ.)
Методами, описанными ранее (РЖХим, 1958, 31878), определялся коэф. β_A наклона поляризационной кривой (φ, $\lg i_A$), соответствующей анодному растворению Fe (в 4%-ном NaCl, подкисленном HCl до pH 1,5). Определение проводилось с помощью измерений коэф. наклона кривой перенапряжения водорода на Fe и скорости растворения $Fe i_c$ при стационарном потенциале E_c. Двумя различными методами расчета получены значения β_A 0,078 и 0,068 *в*. Дискутируется вопрос о зависимости E_c и i_c Fe от pH. Зависимость E_c от pH объяснена уменьшением площади анодных участков на поверхности Fe по мере уменьшения pH. См. также РЖХим, 1957, 68484. Г. Флорианович

35551. **Анодное поведение металлов. I. Свинец в растворах ортофосфорной кислоты. II. Пассивация свинцовых анодов в растворах ортофосфорной кислоты. Камецкий, Зембура, Трау** (Anodowe zachowanie się metali. I. Ołów w roztworach kwasu ortofosforowego. II. Pasywacja anod ołowianych w roztworach kwasu ortofosforowego. Kamecki Julian, Zembura Zdzisław, Trau Jerzy), Roczn. Chem., 1956, **30**, № 1, 253—260; 261—268 (польск.; рез. англ.)
I. Изучалась зависимость плотности тока *i* и потенциала *E* Pb-анода от напряжения (*V*) на ячейке при электролизе (Э) в 2,99; 22,8 и 40,5 н. H_3PO_4 и проводились наблюдения за внешним видом анода во время Э. При *V* до 0,5 *в* поверхность анода покрывается пленкой фосфатов Pb; при *V* 0,85—1,2 *в* на аноде образуется слой PbO, а при $V > 1{,}2$ *в* — слой PbO_2.
II. Исследовалась зависимость *E* Pb-анода от продолжительности электролиза *t* при постоянной *i*. Вначале *E* остается низким (от —0,22 до —0,24 *в*), что отвечает растворению Pb в виде Pb^{2+}; затем наступает скачок *E* до 2,1—2,25*в* и анод покрывается слоем PbO_2. В более конц. р-рах H_3PO_4 до достижения максим. пассивации наблюдаются 2 излома на кривой (*E*, *t*) при ~0,3 и ~1,5 *в*; предполагается, что первый отвечает покрытию анода PbO, второй — началу образования PbO_2 по р-ции $PbO + 2OH^- \rightarrow PbO_2 + H_2O + 2e$. Все кривые (*E*, *t*) имеют четко выраженные максимумы. Время пассивации t_p связано с *i* эмпирич. ур-нием $t_p = 1/(ai - b)$, где *a* и *b* — постоянные. S. Brzozowski

35552. Соотношение между питтинговой коррозией и кинетикой окислительно-восстановительной реакции $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$ на пассивных поверхностях. Стерн (The relation between pitting corrosion and the ferrous-ferric oxidation-reduction kinetics on passive surfaces. Stern Milton), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 10, 600—606 (англ.)

С помощью предложенного ранее (РЖХим, 1958, 10703) метода исследовался механизм ингибирующего действия $NaNO_3$ (0,4 н.) на питтинговую коррозию нержавеющей стали типов 304, 316 и 310, сплавов Fe и C (сплавы Fe с Cr, Ni, Mn, Mo), а также Ti в р-рах $FeCl_3 + FeCl_2$. Поляризационные характеристики (коэф. наклона анодных и катодных поляризационных кривых и ток обмена i_0), полученные в р-рах с близкими равновесными потенциалами (E) системы Fe^{2+}/Fe^{3+} (от 0,736 до 0,858 *в* по н. в. э.), примерно одинаковы для всех исследованных электродов, кроме Ti, для которого i_0 имеют низкие значения и на котором не наблюдается анодного выделения O_2. Рассчитанные из данных измерений в области малых i кривые зависимости скорости растворения (i_m) стали и сплавов от E показывают, что вблизи стационарных E наблюдается независимость i_m от E, что связывается с пассивным состоянием исследованных металлов. Предполагается, что ингибирующее действие ионов NO_3^- связано с вытеснением ими адсорбированных ионов Cl^-, вызывающих нарушение пассивного состояния.

Г. Флорианович

35553. Растворение железа в подкисленных растворах хлорида хрома. Скоморoский, Кинг (Dissolution of iron in acidified chromic chloride solutions. Skomoroski Robert, King Cecil V.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 7, 417—419 (англ.)

Исследовалась скорость растворения (СР) вращающихся Fe-цилиндров в 4 *M* HCl в присутствии красной (КФ) и зеленой форм (ЗФ) $CrCl_3$. СР Fe и скорость выделения H_2 незначительно повышаются в присутствии КФ Cr^{3+} и заметно снижаются в присутствии ЗФ Cr^{3+}; при этом Cr^{2+} практически не образуется. При катодной поляризации Fe наблюдается повышение перенапряжения H_2 в присутствии Cr^{3+} (небольшое для КФ и значительное для ЗФ), а также снижение весовых потерь Fe в обоих случаях. Обнаружено каталитич. влияние Fe на р-цию окисления Cr^{2+} до Cr^{3+} в 4 *M* HCl. Исследовалось влияние $AlCl_3$ и NaCl на СР Fe в HCl и полярографич. восстановление обеих форм $CrCl_3$. Полученные результаты объясняются адсорбцией Cr^{3+} на Fe; предполагается, что КФ Cr^{3+} адсорбируется на Fe только при катодной поляризации, а ЗФ Cr^{3+} — сильнее на поляризованном, чем на неполяризованном Fe.

Г. Флорианович

35554. Механизм действия ионов хлора при анодном пассивировании металлов. (Возможный механизм). Маэда (Wirkungsmechanismus der Chlorionen bei der anodischen Passivierung von Metallen. (Ein möglicher Mechanismus). Maeda Masao), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 21, 557 (нем.)

Предлагается модель строения пассивирующего слоя на металле в р-ре в присутствии ионов Cl^-, объясняющая активирующее действие Cl^-, в том числе их влияние на анодное поведение Pb в р-рах Na_2SO_4. Предполагается преимущественная хемосорбция Cl^- на границах фаз, зерен и т. д.

Г. Флорианович

35555. Действие сернокислых растворов на металлическую медь при различных температурах. Емельяненко Г. А., Галушко В. П., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 12, 2834—2837

Исследовались состав и скорость образования пленки (СОП) на Cu при выдерживании ее в р-рах, содержащих 12,5 (I) и 200 (II) *г/л* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ при 20—80°. По данным анализа, образовавшаяся на Cu в II за 30 мин. при 60° пленка состоит из Cu_2O. СОП растет с т-рой и убывает во времени (до одного часа). На катодных кривых заряжения, измеренных на Cu_2O в 1 н. Na_2SO_4 при 150—350 $\mu a/cм^2$, наблюдаются 2 задержки, связанные с восстановлением Cu_2O (—0,74 до —0,79*в* по насыщ. к. э.) и H+ (—1,12 до —1,17 *в*).

Г. Флорианович

35556. Сравнение перенапряжения водорода на капельном и струйчатом ртутных электродах. Кута (Srovnání přepětí vodíku na kapkové a tryskavé rtuťové elektrodě. Kůta Jaroslav), Chem. listy, 1957, **51**, № 7, 1274—1282 (чешск.); Collect. Czechosl. chem. communs, 1958, **23**, № 3, 383—393 (нем.; рез. русск.)

Снимались полярографич. кривые с применением капельного и струйчатого Hg-электродов при сравнительно высоких конц-иях (до 0,1 н.) сильных к-т в присутствии избытка индифферентного электролита при i $3 \cdot 10^{-5} - 0{,}1$ $a/cм^{-2}$. Для капельного электрода применялось устройство, регулирующее время образования капли и регистрировались кривые (i, t) на первой капле. Для среднего значения плотности тока i на капельном электроде эксперим. данные выражаются ур-нием $E = \mathrm{const} + (2RT/F)\ln[H+] - (2RT/F)\ln\bar{i}$. Зависимость мгновенного тока от времени ($i = kt^n$) изменяется в зависимости от приложенного напряжения перед достижением предельного тока i_d таким образом, что n понижается с 0,6 (в нижней части волны) до 0,5 (при $E_{1/2}$) и до 0,22 (после достижения i_d). При применении струйчатого электрода i_d определяется диффузией. При применении струйчатого электрода $E_{1/2}$ отрицательнее, чем $E_{1/2}$ капельного электрода, на величину $(RT/F)\ln(t/t_1)$ (t — время соприкосновения струи Hg с р-ром, t_1 — период капания). Выведены ур-ния, позволяющие сравнивать измерения перенапряжения при постоянной i с полярографич. измерениями перенапряжения.

P. Zuman

35557. Зависимость водородного перенапряжения от концентрации щелочи на гальванических сплавах никель-кобальт. Лощинина Г. П., Муртазаев А. М., УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 10, 35—39 (рез. узб.)

На гальванич. сплавах Ni-Co (содержание Co 90,1—4,8%) измерялось перенапряжение (η) водорода в 0,07—7 н. KOH. При разбавлении электролита η растет и наклон кривых (η, lg i) увеличивается с уменьшением конц-ии KOH (0,11—0,14 *в* для 7 н. KOH и 0,17—0,18 *в* для 0,7 н. KOH) и с увеличением содержания Ni в сплавах. При 10-кратном изменении конц-ии KOH η меняется, как правило, от 40 до 60 *мв*.

Л. Кабанец

35558. Перенапряжение кислорода на платине. Памфилов А. В., Цинман А. И., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 5, 579—583

Получены анодные поляризационные кривые (снятые медленным способом от бóльших к меньшим плотностям тока I) на гладком Pt-электроде в 1 и 6,5 н. H_2SO_4 при 20, 40, 60 и 80°. Зависимость *lg* I, (1/*T*) является линейной. Эксперим. энергия активации увеличивается с ростом потенциала. При повышении конц-ии к-ты энергия активации понижается, а скорость электролиза уменьшается. Пользуясь теорией активированного комплекса, авторы объясняют этот факт тем, что лимитирующей стадией р-ции является разложение окислов Pt.

Г. Тедорадзе

35559. I. Влияние пульсирующего тока на напряжение разложения соляной кислоты. II. Влияние пульсирующего тока на некоторые анодные процессы. III. Влияние природы анионов на снижение напряжений разложения при пульсации тока. Кудра О. К., Вржосек Г. Г., Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, 20, 52—65; 66—75; 76—89

I. Полярографич. методом с применением капельного Hg-катода и насыщ. к. э. в качестве анода (в ячейке с диафрагмой из стеклянного фильтра) установлено, что при использовании пульсирующего постоянного тока (ППТ) от купроксного (ПТК) и селенового (ПТС) выпрямителей наблюдается заметное снижение напряжения разложения (E_p) 0,001 — 1 н. HCl по сравнению с величинами E_p для обычного постоянного тока; напр., для 1 н. HCl это снижение ΔE_p составляет (соответственно при применении ПТС и ПТК) 0,195 и 0,590 *в*. Зависимость ΔE_p от амплитуды пульсаций ППТ и от логарифма конц-ии HCl является линейной. Авторы относят снижение E_p за счет уменьшения перенапряжения H_2 и объясняют действие ППТ уменьшением степени пересыщения р-ра H_2. По мнению авторов, это объяснение подтверждается отсутствием влияния ППТ на E_p 0,1 н. р-ров $CdSO_4$, $ZnSO_4$ и KOH.

II. Тем же методом при замене каломельного анода на аноды из Pt, Au, Ag, C, Ni и Cd определено ΔE_p 0,1 н. HCl при применении ПТК, составившее (в *в*): 0,945 (Pt), 0,800 (Au), 0,540 (Ag), 0,690 (C), 0,520 (Ni), 0,475 (Cd). Сделан вывод, что ППТ обладает способностью снижать как перенапряжение выделения H_2, так и перенапряжение выделения Cl_2.

III. Изучалось влияние ПТС и ПТК на снижение E_p HBr, H_2SO_4, HCOOH, CH_3COOH, HPO_3, H_3PO_4 и $H_4P_2O_7$ разной конц-ии. Установлено влияние природы аниона на величину ΔE_p. При постоянстве конц-ии иона Cl^- в смеси HCl + KCl ΔE_p не зависит от конц-ии HCl.

Л. Феоктистов

35560. **Изучение механизма электролитического образования и гидролиза персульфата изотопным методом. Бродский А. И., Франчук И. Ф., Лунев-Бурмакина В. А.,** Докл. АН СССР, 1957, 115, № 5, 934—937

С применением изотопа O^{18} исследован вопрос о возможном участии H_2O_2 (I) в процессе анодного образования персульфата (II). Результаты анализа анодных продуктов, полученных при электролизе р-ров $KHSO_4$, показали, что добавление I в электролит приводит к резкому снижению выхода II, а по мере уменьшения конц-ии I в процессе его окисления на аноде наблюдается нарастание выхода II. Изотопный анализ остатка I после электролиза $KHSO_4 + H_2O_2$ в H_2O^{18} показывает отсутствие избыточного содержания O^{18} в I при высокой плотности тока на катоде (0,75—1 *а/см²*), при которой процесс образования I на катоде сильно подавлен. Это доказывает, что I не участвует в анодном образовании II, так как по теории промежуточного образования I на аноде (Glasstone S., Hickling A., Chem. Revs., 1939, 25, 407), содержание O^{18} в I в процессе электролиза должно нарастать. Изучен механизм гидролиза р-ров II $K_2S_2O_8 + H_2O^{18}$ и $K_2S_2O_8^{18} + H_2O$ в присутствии $HClO_4$ или H_2SO_4 при 70°. Найденное при анализе I содержание O^{18} в обоих случаях соответствовало его содержанию в II и, следовательно, весь кислород I происходит из кислорода II без участия воды. Сделан вывод, что в процессе гидролитич. распада перекисный мостик O—O не разрываясь переходит от II в конечный продукт распада O_2.

М. Герович

35561. **Определение коэффициентов диффузии с применением вращающихся микроэлектродов. Найтингейл** (Diffusion coefficients at rotated microelectrodes. Nightingale E. R.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 5, 493—496 (англ.; рез. нем., франц.)

Измерены величины i_d диффузионного предельного тока восстановления ионов Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ag^+, Tl^+, Pb^{2+}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $CuCl_2^-$ на вращающемся проволочном Pt-электроде в р-рах KNO_3, $NaClO_4$ и KCl. Коэф. диффузии *D* этих ионов вычислены из величин эквивалентной электропроводности. Для всех изученных ионов, за исключением Cu^{2+}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$, справедливо соотношение $i_d = knCD^\alpha$, где n — число электронов, участвующих в процессе, C — конц-ия восстанавливающегося иона, k и α — постоянные, причем α приблизительно равна $^2/_3$ в соответствии с теорией. Для определения *D* рекомендуется применять метод (Laitinen H. A., Kolthoff I. M., J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 3344), основанный на использовании линейной диффузии.

Ю. Плесков

35562. **Вычисление полярографических кинетических токов при двух одновременно протекающих химических реакциях в растворе, предшествующих электродному процессу. Палдус, Коутецкий** (Výpočet polarografických kinetických proudů při dvou simultánních chemických reakcích v roztoku předřazených elektrodovému ději. Paldus Josef, Koutecký Jaroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 6, 1046—1051 (чешск.); Collect. Czechosl. chem. communs, 1958, 23, № 3, 376—382 (нем.; рез. русск.)

Точным методом получено решение для кинетич. тока восстановления глюкозы; предполагается схема α-пираноза $\underset{}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$ карбонильная форма $\overset{k_2}{\rightleftharpoons}$ β-пираноза, причем электрохимически активна карбонильная форма. Высота кинетич. волны после приготовления р-ра изменяется, так как α-пираноза переходит в β-пиранозу. Для средних полярографич. токов выведено отношение, которое хорошо согласуется с полученным ранее (РЖХим, 1955, 15976, 1957, 3792) при помощи приближенного метода вычисления, основанного на использовании представления о толщине реакционного слоя.

P. Zuman

35563. **Полярографическое и поляриметрическое исследование некоторых благородных металлов. VIII. Осциллографическое поведение некоторых металлов группы платины и золота. Беран, Долежал** (Polarografická a polarometrická studie některých drahých kovů. VIII. Oscilografické chování některých platinových kovu a zlata. Beran Přemysl, Doležal Jan), Chem. listy, 1957, 51, № 7, 1289-1294 (чешск.)

Измерялись потенциалы деполяризации ионов Pd, Ir, Rh, Pt, Au и Ag на кривых $[(dV/dt), V]$ в различных электролитах. В присутствии ионов Ag^+ на кривых не наблюдается зубцов ни в одном из исследованных р-ров. Деполяризация ионов Au(3+) наиболее четко проявляется в 1 *M* NaOH. Для обнаружения ионов Pd наряду с ионами Ir лучше всего подходит 1 *M* р-р этилендиаминсульфата. В том же р-ре деполяризация Pt(2+) вызывает резкий пик на анодной части кривой, тогда как Pt(4+) дает только следы такого пика. Подобные пики наблюдались также в кислых р-рах солей остальных металлов группы Pt. Исследовано влияние конц-ии к-ты, ионной силы и присутствия поверхностноактивных в-в и многовалентных катионов на высоту пика в р-рах ионов Rh. Образование пиков в одной части кривых $[(dV/dt), V]$ объяснено каталитич. выделением водорода. На полярографич. кривых в кислых р-рах заметны 2 волны, суммарная высота которых соответствует 2-электронной р-ции [Rh(3+) → Rh(+)]. Волна, соответствующая выделению металла (Rh(+) → Rh), совпадает с волной каталитич. выделения водорода. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 3973.

P. Zuman

35564. **Исследование поляризации при полярографировании роданистых комплексов никеля. Турьян Я. И.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2423—2427 (рез. англ.)

Изучено полярографич. поведение Ni^{2+} в атмосфере H_2 в интервале конц-ий KCNS (I) 0,001—5 *M*, при

конц-ии $NiSO_4$ 0,15—0,2 *ммоль/л*. В р-рах 0,002—0,02 *M* I + 1 *M* $KNO_3Ni(2+)$ дает 3 волны (B_1, B_2, B_3). С ростом конц-ии I (*C*) B_1 возрастает, а B_2 и B_3 уменьшаются, причем B_3 исчезает при $C = 0{,}02—0{,}03$ *M*, а B_2 — при 0,08—0,09 *M*. Зависимость $E_{1/2}$ для B_1 от *C* выражается кривой с минимумом при $C = 0{,}189$ *M*. Причиной разделения волн автор считает медленность процесса образования роданистых комплексов Ni(2+) у поверхности электрода. B_3 соответствует восстановлению простых ионов Ni^{2+}; B_2 и B_1 связаны с восстановлением роданистых комплексов Ni. С ростом *C* необратимость р-ции уменьшается, хотя и не исчезает полностью. Путем экстраполяции кривой ($E_{1/2}$, *C*) найден $E_{1/2}$ при $C = 0$ (—0,693 *в*) и из него вычислен нормальный потенциал Ni $E^0 = —0{,}588$ *в*. Г. Тедорадзе

35565. **К вопросу о полярографии гидроксиламина.** **Грабовски З. Р., Жданов С. И.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1162—1165

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1954, 30370; 1956, 18879. С. Жданов

35566. **Полярография в ацетонитриле. III. Кислоты Бренстеда. Амперометрическое титрование аминов хлорной кислотой. Кислород. Кутзе, Кольтгофф** (Polarography in acetonitrile. III. Brønsted acids. Amperometric titration of amines with perchloric acid. Oxygen. Coetzee J. F., Kolthoff I. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6110—6115 (англ.)

Изучено полярографич. поведение $HClO_4$ (I) (—0,70), HBr (—0,90), 2,5-$Cl_2C_6H_3NH^+_3$ (—1,00), HCl (—1,06), *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$(—1,20), H_2SO_4(—1,20), 2,5-$(C_2H_5)_2C_6H_3NH^+_3$ (—1,20), $C_5F_{11}COOH$ (∼ —1,5), $(COOH)_2$ (—1,55), H_3PO_4 (—1,75), C_6H_5COOH (—2,1) и CH_3COOH (—2,3) в безводн. CH_3CN (II), дающих хорошо выраженные, хотя и не вполне обратимые, волны (в скобках указаны $E_{1/2}$ в *в* по насыщ. к. э. в H_2O); линейная зависимость между i_d и конц-ией (*C*) сохраняется в широком интервале *C* (0,0005—0,005 *M*). $E_{1/2}$ Различие в к-т связано с сильным дифференцирующим влиянием II на их силу. O_2 дает 2 волны с $E_{1/2}$ равными —0,75 и —1,4 *в*. Принимая, что механизм восстановления O_2 в II и в H_2O одинаков, авторы объясняют смещение $E_{1/2}$ в катодную сторону тем, что II более слабая к-та, чем H_2O. Коэф. диффузии сольватированного H^+ в р-ре I (при бесконечном разбавлении) равен $2{,}13 \cdot 10^{-4}$ *см²/сек*. Получены анодные полярограммы некоторых аминов в II. Показана возможность амперометрич. титрования хлорной к-той NH_2CONH_2 и $(C_6H_5CH_2)_3N$ в II с точностью 2—5%. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 71262. Г. Тедорадзе

35567. **Полярографическое исследование состава и констант нестойкости пиридиновых комплексов никеля. Турьян Я. И., Серова Г. Ф.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2200—2205 (рез. англ.)

Из полученных ранее (РЖХим, 1957, 7803) полярографич. данных определены различными методами (РЖХим, 1954, 41064) состав и константы нестойкости *K* пиридиновых комплексов Ni при конц-ии Ni(2+) ∼ 0,2 *ммоль/л* и пиридина 0,01—0,5 *M* в 0,1 и 1 н. KNO_3. Комплексам состава $[NiC_5H_5N]^{2+}$, $[Ni(C_5H_5N)_2]^{2+}$ и $[Ni(C_5H_5N)_3]^{2+}$ соответствуют *K* $6{,}7 \cdot 10^{-2}$, $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ и $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ (в 0,1 н. KNO_3). Изменение ионной силы в 10 раз практически не влияет на *K*. Предложен метод расчета *K* без использования значений $E_{1/2}$ простых ионов. Г. Тедорадзе

35568. **Электровосстановление йодметансульфоновой кислоты на капельном ртутном электроде. Полярографический метод определения «уромбрала». Фей** (Electroreducerea acidului iodmetansulfonic pe electroda picurătoare de mercur. Metodă polarografică pentru dozarea urombralului. Fey Ludovic), Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 1956, 7, № 1—4, 69—76 (рум.; рез. русск., франц.)

Йодметансульфокислота (I) дает волну восстановления (В), $E_{1/2}$, которой при pH 0,42—4,75 изменяется от —0,922 до —1,050 *в*; при pH ⩾ 4,75 $E_{1/2}$ не зависит от pH. Такая зависимость $E_{1/2}$ от pH объяснена одновременным В недиссоциированной I и ее аниона, соотношение между которыми меняется с pH. Логарифмич. графики волны I прямолинейны, из величины наклона найден коэф. переноса $\alpha \approx 0{,}29—0{,}30$ (при допущении $n = 2$). Волны В «уромбрала» в 1 н. NaOH в присутствии 0,02% желатины пропорциональны его конц-ии в пределах $10^{-4}—5 \cdot 10^{-2}$ *M*. С. Майрановский

35569. **Полярографические свойства некоторых галогенопроизводных циклогексана. Кемуля, Цисак** (Polarograficzne własności niektórych chlorowcopochodnych cykloheksanu. Kemula Wiktor, Cisak Andrzej), Roczn. chem., 1957, 31, № 1, 337—342 (польск.; рез. англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1955, 9277) исследовалось полярографич. поведение производных циклогексана: монохлор-(I), монобром-(II), монойод-(III), 1,4-*цис*-дихлор-(IV), 1,4-*транс*-дихлор-(V), 1,4-*цис*-дибром-(VI), а также 1,4-*транс*-дибром-(VII) в спиртоводн. (1 : 1) р-ре 0,05 *M* $(CH_3)_4NJ$. I, IV и V не образуют полярографич. волн, II и VII образуют одну волну с $E_{1/2} = —2{,}1$ *в* (насыщ. к. э.). III и VI образуют по 2 волны с $E_{1/2} = —1{,}4$ и —2,0 *в* (III) или —1,6 и —2,1 *в* (VI), причем волны при менее отрицательных *E* имеют при т-ре 0° адсорбционный характер, а при более высоких т-рах — кинетический. Более отрицательные волны являются диффузионными. Продукты восстановления VI и VII тождественны. Сделан вывод, что появление адсорбционной волны VI (в отличие от VII) связано со структурой и свойствами VI. Показано, что III и VI сильно адсорбируются на Hg при тех *E*, при которых наблюдаются предволны. Предполагается, что в случае, необратимого электродного процесса адсорбция деполяризатора может облегчать восстановление, снижая энергию активации. Приводится схема предполагаемого механизма р-ции. J. Chodkowski

---

35570 Д. **Изучение кинетики окисления хлор-ионов и ионизации молекулярного хлора на платине. Тедорадзе Г. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

35571 Д. **Исследование скорости разряда ионов никеля и кобальта. Абраров О.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1957

См. также: Электроосаждение металлов 36872, 36882, 36884, 36885, 36889, 36890, 36893, 36894, 36897, 36902. Коррозия 36562, 36563, 36567—36573, 36577. Полярография 35914, 36017, 36018; 13263Бх, 13275Бх, 13975Бх. Хим. источники тока 36907, 36908. Электропроводность 35412, 35534, 35608, 36923. Методика электрохим. измерений 36646; 13471Бх. Газовая электрохимия 36915. Электролитич. получение 36912, 36913. Хлористоводородного гидроксиламина 36915.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

35572. **Термодинамика кривых поверхностей. Гуггенхейм** (Thermodynamics of curved surfaces. Guggenheim E. A.), Research, 1957, 10, № 12, 478—481 (англ.)

Автор выводит основанную на идеях Гиббса теорию кривых поверхностей, не прибегая при этом в отличие от других авторов, напр. Кондо (РЖХим, 1957

26345), к помощи сложного математич. аппарата и беря за основу легко доказуемое термодинамич. ур-ние $p^{\alpha} - p^{\beta} = 2\sigma_t/a_t$ (1). Здесь p^{α} и p^{β} — давление в разделенных сферич. поверхностью фазах, a_t радиус «сферы натяжения», т. е. то значение радиуса a гиббсовой «разделяющей поверхности», при котором поверхностное натяжение σ принимает миним. значение σ_t. Из ур-ния (1) легко получается ур-ние Кондо $\sigma/\sigma_t = {}^2/_3\, a/a_t + {}^1/_3\, a_t^2/a^2$ (2). Вводя обозначение $\varepsilon = (a^3/a_t^3 - 1)/3$ (3) и учитывая, что при малой по сравнению с a толщине физ. поверхностного слоя $\varepsilon \ll 1$, можно (2) представить в виде $\sigma/\sigma_t = 1 + \varepsilon^2 + O(\varepsilon^3)$ (4), где $O(\varepsilon^3)$ — малый член. Если обозначить через a' значение a, при котором гиббсова адсорбция (в однокомпонентной системе) равна нулю, а через ε' соответствующее согласно ф-ле (3) значение ε, то зависимость между эксперим. значением σ и σ_t имеет вид $\sigma_{exp}/\sigma_t = 1 + O(\varepsilon')$. Н. Фукс

35573. **Определение поверхностного натяжения жидкого вольфрама капельным методом. Калверли** (A determination of the surface tension of liquid tungsten by the dropweight method. Calverley A.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70, № 11,** 1040—1044 (англ.)

Методом взвешивания капель определено поверхностное натяжение σ жидкого W в вакууме (10^{-4} *мбар*) при т. пл. 3380°. Жидкие капли получались бомбардировкой электронами нижнего конца вертикальной палочки W диам. 1,0—3,0 *мм*. Среднее значение из 15 измерений равно 2280 *дн/см*, но, исключив результаты двух, не вполне надежных опытов, автор считает значение 2300 *дн/см* (±5%) более достоверным. Метод применим к большинству высокоплавких металлов, поддающихся бомбардировке электронами, при условии, что из них могут быть приготовлены палочки диаметром несколько *мм*. Автор дает также ряд указаний по усовершенствованию прибора. И. Гуревич

35574. **Поверхностное натяжение водно-ацетоновых растворов в интервале температур вплоть до температуры кипения. Говард, Мак-Аллистер** (Surface tension of acetone-water solutions up to their normal boiling points. Howard Katherine S., McAllister R. A.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, **3,** № 3, 325—329 (англ.)

Методом капиллярного поднятия определено поверхностное натяжение σ водно-ацетоновых р-ров с содержанием 0—100% ацетона в интервале т-р от 20° до т-ры кипения. Для всех исследованных р-ров приведены также значения плотности и давления насыщ. пара. Ошибки при определении σ, по мнению авторов, не превышают ± 0,5%. И. Гуревич

35575. **Плотность и поверхностное натяжение окиси дейтерия. Костелло, Бауден** (Density and surface tension of deuterium oxide. Costello J. M., Bowden S. T.), Research, 1957, **10,** № 8, 329 (англ.)

В интервале 20—200° измерены плотность d и поверхностное натяжение σ D_2O. Результаты описываются ф-лами: $d = 1{,}106 - 3{,}338 \cdot 10^{-4}(t-20) - 2{,}563 \cdot 10^{-6}(t-20)^2$ и $\sigma = 72{,}7 - 1{,}578 \cdot 10^{-1}(t-20) - 2{,}894 \cdot 10^{-4}(t-20)^2 + 3{,}958 \cdot 10^{-7}(t-20)^3$. В. Цукерман

35576. **Изучение монослоев. Часть VI. Реакции в поверхностных пленках ацетатов и кетонов в связи с их адсорбцией на ацетате целлюлозы. Камерон, Джайлс, Мак-Юан** (Researches on monolayers. Part VI. A study of reactions in surface films of acetates and ketones, and their relation to adsorption by cellulose acetate. Cameron A., Giles C. H., McEwan T. H.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4304—4311 (англ.)

Сняты ($\pi - A$)-диаграммы монослоев (МС) триацетата целлюлозы (I), цетилацетата (II), метил- и этилстеарилкетонов (III) на поверхности воды и водн. р-ров различных органич. в-в (ОВ) (сахароза, пиридин, мочевина, таннин, красители и др.), способных к взаимодействию через водородную связь (ВС) с полярными группами **I—III.** Это взаимодействие вызывает расширение МС, особенно сильно проявляющееся у **I** и **II** в соответствии с большой энергией образуемых ими ВС. При больших размерах молекул ОВ (диссоциирующие в р-рах красители) влияние их на МС усиливается за счет дополнительного взаимодействия углеводородных цепей, вследствие чего в этом случае заметному расширению подвергаются и МС **III** с слабыми ВС. На основании полученных данных о зависимости эффекта расширения от молекулярного строения ОВ обсужден механизм их адсорбции на **I** в результате проникновения молекул из подкладки в МС. Часть V см. РЖХим, 1958, 7328. А. Таубман

35577. **Адсорбция воды на вольфраме. Хилл, Джейкобс** (Adsorption of water on tungsten. Hill R. J., Jacobs P. W. M.), Nature, 1957, **180,** № 4595, 1117—1118 (англ.)

С помощью электронного проектора (ЭП) изучена ад(де)сорбция H_2O на W. Показано, что система пятен на экране ЭП в этом случае совершенно иная, чем при адсорбции O_2 или H_2. При постепенном нагревании острия W в интервале 200—460° имеет место десорбция H_2O; при 460—570° система пятен резко изменяется и затем все более приближается к таковой для O_2, адсорбированного на W, но только при 1200° становится идентичной с нею. Высказано предположение, что десорбция H_2O происходит из второго адсорбционного слоя; когда же на W остается только монослой адсорбированная H_2O разлагается по схеме $2(H_2O \ldots W) \rightarrow H_2 + 2(H \ldots O \ldots W) \rightarrow 2H_2 + 2(O \ldots W)$. З. Высоцкий

35578. **Низкотемпературная адсорбция азота на термически дегидратированных образцах силикагелей и алюмогелей. Красильников К. Г., Киселев В. Ф., Капитонова Н. В., Сысоев Е. А.,** Ж. физ. химии, 1957, **31,** № 7, 1448—1454 (рез. англ.)

При —195° исследованы изотермы адсорбции (ИА) паров N_2 на сорбентах с различной степенью гидратации поверхности, обусловленной различием в т-ре прокаливания. ИА снимались на алюмогеле, образцах технич. силикагеля (СГ) и СГ, полученного гидролизом $LiCl_4$. Сравнение приведенных к единице поверхности ИА для всех образцов указывает на малое влияние изменений природы адсорбирующей поверхности на величину адсорбции N_2 (несовпадение изотерм $\leqslant 5\%$). Это, по мнению авторов, оправдывает использование низкотемпературной адсорбции N_2 в качестве стандартного метода определения поверхности. Б. Васильев

35579. **Исследование адсорбции на металлах. V. Кислород на никеле, кобальте и меди при —195°. Зетлмойер, Юй Юн-фан, Чессик, Хили** (Adsoprtion studies on metals. V. Oxygen on nickel, cobalt and copper at —195°. Zettlemoyer A. C., Yu Yung Fang, Chessick J. J., Healey F. H.), J. Phys. Chem., 1957, **61,** № 10, 1319—1322 (англ.)

Объемным методом исследована адсорбция O_2 при —195° на порошках Ni, Co и Cu, предварительно восстановленных в чистом H_2 и затем, для исключения влияния адсорбированного H_2 на результаты измерений, эвакуированных соответственно при 375, 375 и 200°. Показано, что поглощение O_2 восстановленной поверхностью металла происходит по следующим четырем механизмам: 1) образование пленки окислов, 2) образование слоя хемосорбированных ионов O^-, 3) прочная физ. адсорбция O_2, 4) обычная физ. адсорбция O_2. Физически «прочно» адсорбированные молекулы O_2 могут быть десорбированы в интервале т-р от

—195 до +25°. По мнению авторов, «прочная» физ. адсорбция O_2 на Ni, Co и Cu объясняется поляризующим влиянием поля адсорбированных ионов O^-. Хемосорбированный кислород не десорбируется с Ni, Co, Cu при указанных выше т-рах обезгаживания. При этих т-рах на Ni и Co ионы O^- превращаются в окислы вследствие большой подвижности катионов. Неспособность к регенерации медных окисленных образцов и заметное понижение физически «прочной» адсорбции на Cu объясняется отсутствием поля O^--ионов. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 18920. Б. Васильев

35580. **Хемосорбция CO_2 на сублимированных металлических пленках. Коллинс, Трепнелл** (CO_2 chemisorption of evaporated metal films. Collins A. C., Trapnell B. M. W.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 11, 1476—1482 (англ.)

В интервале (—78) — (+70°) и давл. 10^{-2} *мм* рт. ст. изучена адсорбция CO_2 на сублимированных пленках 12 металлов. Обнаружено, что на W, Mo, Fe и Ni происходит прочная необратимая хемосорбция (ХС), пленки Rh, Pt и Pd хемосорбируют CO_2 незначительно, на пленках Cu, Zn и Cd ХС CO_2 не наблюдалась. На Al при комнатной т-ре протекает медленная адсорбция CO_2 с диссоциацией по механизму $CO_2 \rightarrow CO\uparrow + O$ (адс.), в результате которой в газовой фазе появляется CO, причем выделение CO прекращается при полном заполнении поверхности монослоем адсорбированного кислорода. Для остальных металлов трудно однозначно представить механизм ХС. Из сопоставления данных по ХС CO_2 и H_2 следует, что при —78° на W, Mo и Fe CO_2 хемосорбируется примерно в 4 раза, а на Ni в 3 раза меньше, чем H_2. Это соответствует ХС на 4 и 3 центрах. На слоях CO_2, хемосорбированной пленками W и Mo, протекает заметная ХС O_2, в случае Fe и Ni наблюдается даже объемное окисление металла. ХС водорода на солях CO_2 невелика и, вероятно, обусловлена тем, что образующиеся при ХС CO_2 карбоксилатные ионы $[M-C(=O)_2]^-$ отталкивают молекулы H_2 в соответствии с механизмом Будара. В работе вновь подчеркиваются различия свойств пленок и порошков: порошки Fe хемосорбируют CO_2 слабо и обратимо, тогда как на пленках Fe происходит прочная и необратимая ХС CO_2. Обсуждены возможности изотопного обмена между CO и CO_2 в присутствии пленок исследованных металлов. Ю. Эльтеков

35581. **Адсорбционное равновесие. II. Адсорбция паров сероуглерода на пыли генераторов Винклера. Юлиш, Годек** (Adsorpční rovnováhy. II. Adsorpce sirouhlíkových par na Winklerově prachu. Juliš Jan, Hodek Jiří), Chem. listy, 1957, 51, № 7, 1256—1266 (чешск.)

Сняты изотермы адсорбции паров CS_2 на пыли, выделяющейся из генераторов Винклера, в интервале т-р от —10 до +30°. Изучено также влияние активации пыли на ход адсорбции. Из эксперим. данных вычислены дифференциальные и интегральные теплоты, а также и интегральная энтропия адсорбции CS_2. Последняя сравнена со значениями, вычисленными по модельным представлениям. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 36335. Miloš Ryba

35582. **Исследование кинетики адсорбции ряда эфиров и спиртов на глинах. Цицишвили Г. В., Аревадзе И. З.**, Тр. Ин-та химии. АН ГрузССР, 1957, 13, 23—45

С помощью методики, сочетающей динамич. трубку с микровесами, исследована кинетика сорбции и десорбции паров этилового эфира, этилацетата, бутилацетата и амилацетата при 20° на активированных р-рами H_2SO_4 асканских глинах. Установлено, что величина сорбции пропорциональна $\sqrt{t}$ (t — время), и характер кинетики мало зависит от режима паро-воздушного потока, что указывает на преобладающую роль внутренней диффузии. Из данных по кинетике сорбции изомерных в-в (*н*-бутиловый и изобутиловый спирты и метилацетат) следует, что кинетич. характеристики *н*-бутилового и изобутилового спиртов очень близки, но несколько отличаются от кинетич. характеристик метилацетата. Отмечено влияние абс. конц-ии на скорость сорбции. На примере активированного гумбрина показано, что пористость влияет на кинетику сорбции; не исключено также влияние природы поверхности. И. Гуревич

35583. **Исследование влияния окислов железа на динамическую активность активированного угля. Сычев А. Я.**, Сб. студ. работ. Ростовск. ун-та, 1957, вып. 3, 61—64

Динамическая активность активированного угля при его использовании для адсорбции паров спирта или эфира падает вследствие осаждения на нем окислов железа, образующихся в результате коррозии аппаратуры. Восстановление активности достигается обработкой конц. HCl или 2%-ным NaOH. С. Гордон

35584. **Исследование кислых компонентов каменноугольной смолы. Сообщение 7. Механизм сорбции *м*-крезола ацетатом натрия из раствора в бензоле. Негоро** (Negoro Kenji), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 2, 202—205 (японск.)

Измерена адсорбция (А) *м*-крезола (I) на CH_3COONa из р-ра в C_6H_6 при 24—39° и различных конц-иях I. Результаты измерений удовлетворительно согласуются с теоретич. ф-лой, основанной на следующих предположениях: 1) кол-во способного адсорбироваться I определяется равновесием комплексообразования из I и C_6H_6; 2) кол-во адсорбированного I определяется равновесием комплексообразования из I и CH_3COONa. Рассчитанная энергия активации А равна ~7—9 *ккал/моль*. Сообщение 6 см. РЖХим, 1958, 37436.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 13, 9254. Katsuya Inouye

35585. **Анализ форм связи влаги пористых адсорбентов при помощи термограмм сушки. Казанский М. Ф.**, Коллоидн. ж., 1957, 19, № 6, 662—667 (рез. англ.)

См. РЖХим, 1958, 607

35586. **Изменение адсорбционных свойств глинистых минералов при термической обработке и катионообмене. I. Александре, Родригес** (Modificación de las propiedades adsorbentes de los minerales arcillosos mediante tratamiento térmico y cation de cambio. I. Aleixandre Vicente, Rodriguez Covadonga M. a), An. edafol. y fisiol. veget., 1957, 16, № 7-8, 799—856 (исп.; рез. англ.)

Изучено влияние природы адсорбента, адсорбата, обменного катиона, а также термич. обработки на адсорбцию уксусной и масляной к-т различными группами ламинарных силикатов — каолинов, галоизитов, иллитов и монтмориллонитов. Влияние природы адсорбента на адсорбционную способность (АС) может быть выражено рядом: каолины < иллиты < галоизиты < < монтмориллониты. Масляная к-та всегда адсорбируется хуже уксусной, адсорбция которой вдвое превышает обменную емкость минерала. Установлено явное влияние природы обменного катиона на АС; так, калийные образцы каолина, галоизита и монтмориллонита (но не иллита) обладают наименьшей АС. АС бариевых минералов при термич. обработке уменьшается, если это связано с потерей, входящей в кристаллич. решетку воды. По резюме автора

35587. **Динамика десорбции йода с активированного угля. Товбин, Гринберг** (Динаміка десорбції йоду з активованого вугілля. Товбін М. В., Грінберг А. Д.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 15, 39—43 (укр.; рез. русск.)

Изучена динамика десорбции йода при 20° р-ром KJ с березового угля, активированного в токе CO_2 при 850°, с размерами зерен 2—3 *мм*. Предложено эмпирич. ур-ние $C = \alpha \exp[-\beta(t-l)]$, где C — конц-ия йода в элюате за слоем угля длиной l через время t после начала опыта, α и β — константы. Это ур-ние удовлетворительно описывает полученные результаты.

З. Высоцкий

35588. **Удельная поверхность каменного угля и ее связь с другими свойствами. Кини** (Surface area of coal and its correlation with other properties. Kini K. A.), Commet, 1957, **6**, 25—28 (англ.)

Методом проницаемости измельченного образца для газов, измерением теплоты смачивания q метанолом (I) и измерением низкотемпературной адсорбции газов (N_2, Ar) оценена величина уд. поверхности S каменного угля. S, рассчитанная первым методом, находится в пределах 0,1—1 *м²/г*, адсорбционный и калориметрич. методы приводят к значениям, лежащим в пределах 0,2—15 и 40—200 *м²/г*, соответственно. При вычислении S по q предполагалось, что при смачивании 10 *м²* неокисленной поверхности угля выделяется ~1 *кал* (Griffith M., Hirst W., Proc. Conf, on Ultratine, Structure of Coals and Coke, London, 1944). Расхождения в значениях S, вычисленных двумя последними методами, вероятно обусловлены образованием Н-связи между молекулами I и ОН-группами на поверхности угля. Поэтому определение S по q ненадежно. Значение q характеризует, впрочем, коксуемость углей.

Ю. Эльтеков

35589. **Адсорбционная теория газовой хроматографии. Тот, Граф** (A gázkromatográfia adszorpciós értelmezéséről. Tóth József, Gráf László), Magyar kém. folyóirat, 1957, **63**, № 2-3, 71—78 (венг.; рез. нем.)

Сделана попытка общей трактовки адсорбционных процессов фронтальной (ФХ) и проявительной (ПХ) газовой хроматографии. Рассмотрена связь между формой хроматограмм и изотерм адсорбции. Выведено неравенство, устанавливающее условие полного разделения двух газов при ПХ. Расхождения между эксперим. и теоретич. величинами объясняются диффузией и конечностью времени установления адсорбционного равновесия. Теория подтверждена сравнением изотерм адсорбции C_2H_6 на активном угле «Нуксит», полученных из данных ФХ и ПХ.

Б. Анваер

35590. **Термодинамические данные, полученные из газожидкостной распределительной хроматографии. Андерсон, Нейпир** (Thermodynamic data from gas — liquid partition chromatography. Anderson J. R., Napier K. H.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 3, 250—255 (англ.)

Определены удерживающие объемы бензола (I) и циклогексана (II) на колонке с крезиловым эфиром полиэтиленгликоля (III) в качестве неподвижной фазы при 80, 100 и 131°. Из полученных данных вычислены коэф. растворимости a паров I и II в III, удовлетворительно совпадающие со значениями, найденными статич. методом. По изменению a с т-рой вычислены теплота и энтропия растворения.

Б. Анваер

35591. **Изучение хроматографии многовалентных ионов с помощью меченых атомов. III. Вытеснительная хроматография ионов Ce^{3+} при ультрамалых заполнениях адсорбента. Елович С. Ю., Прусаков В. Н.**, Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 9, 2012—2016 (рез. англ.)

По методу, описанному ранее (РЖХим, 70923, 1006), сняты кривые распределения Ce^{144} по длине колонки с катионитом КУ-2 при элюировании индикаторных кол-в Ce^{144} без носителя 1,4—1,8 н. р-рами HCl. По мере движения хроматографич. полосы ее максимум снижается и форма все более приближается к симметричной. Это изменение формы кривых не согласуется с выводами классич. теории равновесной хроматографии, согласно которой все точки фронтов (при линейной изотерме, как в данном случае ультрамалой степени заполнения сорбента) должны перемещаться с одинаковой скоростью; только одна точка максимума кривой, в которой меняется знак градиента конц-ии, отвечает требованиям равновесного режима и, в согласии с теорией, перемещается с постоянной скоростью. Скорость движения максимумов Ce^{3+} пропорциональна кубу конц-ии вытеснителя, в полном согласии с теорией. Расширение хроматографич. полосы качественно описывается теорией неравновесной хроматографии С. Е. Бреслера и Л. С. Уфлянда (РЖХим, 1955, 20893). Сообщение II см. РЖХим, 1958, 31919.

В. Анохин

35592. **Селективные ионообменные сорбенты для хроматографического анализа. Тростянская Е. Б., Тевлина А. С.**, Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 9, 1042—1049

Обзор. Библ. 40 назв.

В. Анохин

35593. **Ионный обмен. Применения ионитов в неводных средах. Рено** (Échange d'ions. Application des échangeurs d'ions en milieu non aqueux. Renault Ph.), Rev. Inst. franç. pétrote, 1957, **12**, № 7-8, 881—886 (франц.; рез. англ., исп.)

Краткий обзор способов применения ионитов не по прямому их назначению: 1) деминерализация неионизированных органич. в-в (сахарного сиропа, плодовых соков, очистка глицерина) в водн. и водно-спиртовых р-рах; 2) сорбция альдегидов в форме их бисульфитных соединений и многоатомных спиртов на ионитах, содержащих борнокислые группы, а также сорбция сильными анионитами карбоновых к-т и фенолов; 3) сорбция органич. к-т ионитами из неводн. сред. Автор приводит собственные данные относительно адсорбции уксусной к-ты на сильноосновном анионите (французский деацидит) из р-ров в различных углеводородах в зависимости от конц-ии; из этих р-ров к-та сорбируется в значительно бо́льших кол-вах, чем из спиртовых или водных. Из одного и того же углеводородного р-рителя адсорбируемость к-т уменьшается с повышением их мол. веса — эффект, обратный наблюдаемому в водн. р-рах. Аналогичные наблюдения сделаны по сорбции меркаптанов. Исследована сравнительная сорбируемость аминов, карбоновых к-т и спиртов из бензольных р-ров в зависимости от степени поперечной связанности полимерной сетки катионитов типа дауэкс-50. Описанные процессы могут иметь практич. применение для рекуперации ряда органич. в-в путем чередования процессов их сорбции из неводн. р-рителей и последующей отмывки водой или отгонки.

В. Анохин

35594. **Истинное и ложное равновесие при ионообменных процессах на карбоксильных катионитах с участием иона стрептомицина. Яхонтова Л. Ф., Брунс Б. П.**, Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 2, 358—361

Проведено дальнейшее изучение механизма сорбции стрептомицина (I) карбоксильными катионитами КБ-4 и КФУ (РЖХим, 1957, 26386, 60268). Показано, что кол-во I, сорбируемого катионитом (K), сильно зависит от конц-ии (C) минер. ионов в р-ре. При увеличении C_{Na^+} в р-ре сорбция I Н-формой K увеличивается, достигает максимума при $C_{Na^+} \approx 0{,}3$ н. и затем падает. При малых C_{Na^+} сорбция I K в Na-форме больше, чем в Н-форме, но при больших C_{Na^+} конечное состояние не зависит от формы K. Увеличение дисперсности K (в Na-форме) сказывается на величине сорбции I только при C_{Na^+} 0—0,5 н. Отсюда авторы делают вывод, что в области небольших C_{Na^+} (0,5 н.) существует кажущееся,

ложное равновесие в системе I — Na^+-K, которое переходит в истинное равновесие при дальнейшем увеличении C_{Na^+}. Объясняется это тем, что сорбция I при малых C_{Na^+} происходит только в поверхностном слое зерна K, образовавшаяся I-форма K мало проницаема для I и сорбция прекращается — наступает ложное равновесие. При увеличении C_{Na^+} поверхностный слой K переходит в смешанную I-Na-форму, скорость диффузии I в глубь зерна возрастает и I равномерно распределяется по массе зерна K — наступает истинное равновесие. Л. Дмитренко

35595. **Взаимное вытеснение компонентов при ионообменной хроматографии. Самсонов Г. В., Орестова В. А.,** Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 5, 615—618 (рез. англ.)

На основе ранее изложенной теории (РЖХим, 1955, 16064; 1957, 44244) показано, что порядок следования зон компонентов при ионообменной хроматографии с участием ионов различной валентности может изменяться при изменении конц-ии р-ра, поступающего в колонку. Порядок следования ионов в колонке определяется сформулированными в упомянутой теории условиями обострения границ хроматографич. зон ионов. Теоретич. выводы подтверждены опытами хроматографич. разделения катионов Ca^{2+} и триметилбензиламмония на Na-форме сульфокатионита СНФ. В. Анохин

35596. **Анионообменное поведение некоторых четырехвалентных элементов ряда актинидов. Сайто, Сэкинэ** (On the anion-exchange behavior of some quadrivalent actinide elements. Saito Nobufusa, Sekine Tatsuya), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 5, 561—562 (англ.)

Кратко сообщается о динамич. и статич. опытах сорбции Th(4+), U(4+) и Np(4+) из р-ров $(NH_4)_2SO_4$ и Na_2CO_3 на анионите дауэкс 1-X8. Во всех случаях наблюдается полное извлечение актинидов из р-ра. Коэф. распределения Th между смолой в SO_4^{2-}-форме и 1 *M* р-ром $(NH_4)_2SO_4$ равен 21, а между смолой и 0,01 *M* р-ром 310. Сорбированные актиниды полностью десорбируются при отмывке 1 н. HCl (в случае сульфата Th) или 6 н. HCl (во всех остальных случаях). В. Анохин

35597. **Некоторые свойства анионообменных смол, содержащих сульфониевые группы. Накамура** (Nakamura Yoshiro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 7, 853—855 (японск.)

35598. **Анионообменная адсорбция некоторых металлов из смешанных растворителей. Йосино, Куримура** (Anion exchange adsorption of some metals from mixed solvents. Yoshino Yukichi, Kurimura Yoshimi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 6, 563—566 (англ.)

Статическим методом определялось равновесное распределение Zn(2+) (меченного Zn^{65}) и Cu(2+) между р-рами HCl различной конц-ии с добавками 30—60% метанола, этанола, *н*-пропанола или ацетона и анионитом дауэкс 1-X8. Найдено, что добавка органич. р-рителей повышает сорбцию обоих элементов в области конц-ий HCl < 2н. В 0,1 н. р-ре HCl логарифм константы распределения металла линейно зависит от конц-ии органич. р-рителя. Для Cu такое влияние органич. добавок наблюдается и при высоких конц-иях HCl вплоть до 8 н. По-видимому, органич. р-рители способствуют образованию отрицательно заряженных хлоридных комплексов обоих металлов вследствие подавления гидратации их катионов. В. Анохин

35599. **Поведение иттрия на анионитах. Сайто, Сэкинэ** (Anion exchange behaviour of yttrium. Saito Nobufusa, Sekine Tatsuya), Nature, 1957, **180**, № 4589, 753 (англ.)

Кратко описаны динамич. и статич. опыты, указывающие на заметную сорбцию следовых кол-в Y^{90} на сильнокислотном анионите дауэкс-1 из р-ров сульфата аммония, сернистой к-ты или карбоната Na. В. Анохин

35600. **Разделение циркония и гафния с помощью анионообменных смол. Часть II. Влияние физических факторов. Раджан, Гупта** (Separation of zirconium and hafnium using anion-exchange resins. Part II. Influence of physical factors. Rajan K. S., Gupta J.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 10, B459—B463 (англ.)

Изучено влияние конц-ии элюирующего р-ра, размера зерен анионообменника и других факторов на эффективность описанного ранее (часть I, РЖХим, 1956, 39278) метода разделения фторокомплексов Zr и Hf на колонке с ионообменной смолой амберлит IRA-400. При элюировании (Э) 0,52 н. H_2SO_4 разрыв между выходом Zr и Hf велик, но скорость Э недостаточна; наиболее целесообразно начинать Э при этой конц-ии, а затем продолжать с помощью 1,1 н. H_2SO_4. С уменьшением размера зерен ионообменника разделение улучшается, но уменьшается скорость тока; оптимальное зернение —85 + 200 меш. Эффективность разделения выше, если адсорбцию фторокомплекса производить не в колонке, а путем предварительной обработки смолы р-ром в сосуде; для работы с большими кол-вами этот метод менее удобен. Разделению мешает избыток свободных ионов F^-. Максим. загрузка для колонки 1,5 × 120 *см* 200—250 *мг* смеси окислов. На колонке 6,0 × 120 *см* разделено 5 *г* смеси с выходом 94% Zr и 75% спектроскопически чистого Hf. Такие же результаты дает разделение Zr и Hf с помощью анионообменной смолы дауэкс-2. И. Слоним

35601. **Катионообменная емкость венгерских бентонитов и процесс обмена при обработке содой. Барна** (The cation-exchange capacity of hungarian bentonites and the exchange process when treated with soda. Barna J.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1957, **18**, № 3-4, 325—338 (англ.; рез. русск., нем.)

Венгерские бентониты в качестве обменного катиона чаще всего содержат Ca^{2+}, однако встречаются также бентониты, содержащие преимущественно Mg^{2+} или Na^+. Обмен катионов под действием Na_2CO_3 протекает у разных бентонитов различно, и в тех случаях, когда значительная часть ионов Ca^{2+} или Mg^{2+} замещается на Na^+, образуются бентониты с большой вязкостью. Полученные при обработке оптимальными кол-вами Na_2CO_3 суспензии монтмориллонитов с высокой катионообменной емкостью обладают весьма различной вязкостью, поскольку некоторые монтмориллониты благодаря своей термочувствительности теряют в большей или меньшей степени свою пептизируемость. Резюме автора

35602. **Измерения катионного обмена в твердой фазе. Чаттерджи** (Cation-exchange measurements in the solid phase. Chatterjee A.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 7, 548—550 (англ.)

Для исследования вопроса о существовании обмена катионов между твердыми фазами почвы, произведены измерения миграции радиоактивно меченного Au через поверхность раздела двух плотно сдавленных образцов глины, один из которых насыщен катионами Na^+ или Ca^{2+}, другой содержит Au^{3+}. Миграция Au^{3+} в этом случае очень незначительна. Ясно выражена миграция Au^{3+} через поверхность раздела Na^+-формы твердой глины с водн. суспензией глины, содержащей Au^* и, в меньшей степени, в случае Ca^{2+}-формы глины и при контакте твердой глины, содержащей Au^*, с суспензией H^+-формы глины. В. Анохин

35603. **Исследование конкуренции ионов при катионообменных реакциях на гомоионных монтморилло-**

питах. Митра, Пракаш (Some studies on ionic competition in base exchange reactions of homo-ionic montmorillonites. Mitra S. P., Prakash Dharam), Proc. Japan Acad., 1957, 33, № 6, 341—345 (англ.)

Приводятся результаты колич. определений относительной сорбируемости катионов Na^+, K^+, H^+, NH_4^+, Ca^{2+} и Ba^{2+} из бинарных р-ров соответствующих хлоридов на образцах монтмориллонита (I), насыщенного одним из указанных катионов, в статич. условиях. Отмечается, что сорбционный антагонизм катионов несколько различен на разных солевых формах **I**. На H^+-I наблюдается линейная зависимость между логарифмами отношений $Ba^{2+} : Ca^{2+}$, а также $Ba^{2+} : NH_4^+$ в р-ре и на сорбенте. В. Анохин

35604 К. **Ионный обмен. Ионообменные смолы и их применение. Хонда,** Нанкодо, 1954, 269 стр., 520 иен (японск.)

См. также: Адсорбция 35473—35475, 35484, 35511, 35543, 35874, 36483, 37106. Хроматография 35954, 35955, 35963, 35964, 35968, 35978, 36021, 36023, 36024; 13214Бх. Ионный обмен 35440, 35726, 36674; 13294Бх. Электрофорез 36026, 36027; 13216Бх.

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

35605. **Физико-химическая механика как новая область знания. Ребиндер П. А.,** Вестн. АН СССР, 1957, № 10, 32—42

Автор предлагает называть «физико-химической механикой» (ФХМ) пограничную область знания, соприкасающуюся с физ. (коллоидной) химией, мол. физикой, реологией и механикой материалов. Задача этой науки заключается в установлении закономерностей и механизма процессов деформации, течения и разрушения твердых тел, а также структурообразования в дисперсных системах в связи с влиянием на них физ.-хим. и механич. факторов, действующих во внешней поверхностно- (адсорбционно-) активной среде. Конечная цель ФХМ — создание материалов с заданной структурой и механич. свойствами (строительные и конструкционные материалы и т. д.) и обоснование оптимальных условий механич. обработки твердых тел (дробление горных пород, резание металлов и др.). Приведены основные результаты исследований в области ФХМ и указана литература по данному вопросу. А. Таубман

35606. **Структурно-механические свойства бентонитовых суспензий. Усков И. А.** (Структурно-механiчнi властивостi бентонiтових суспензiй. Усков I. О.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 15, 61—69 (укр.; рез. русск.)

Структурообразование в водн. суспензиях бентонита изучено с помощью прибора с соосными цилиндрами методом снятия семейства кривых деформация — время. Установлено, что прочность структуры, условно мгновенный модуль упругости, модуль эластичности и релаксационная вязкость неразрушенной структуры возрастают в течение более 40 суток. В присутствии NaCl указанные характеристики увеличиваются в десятки раз. Малые конц-ии хлоридов и сульфатов Ca и Na вызывают резкое увеличение структурно-механич. констант за счет коагуляционного структурообразования. Соли Ca оказывают в 3—5 раз большее влияние, чем соли Na, а сульфаты — большее, чем хлориды. Влияние негидролизующихся электролитов на структурообразование объясняется коагулирующим действием электролита, находящегося в дисперсионной среде. Изменения в составе адсорбированных ионов, происходящие при этом, влияют в меньшей степени. Б. Шахкельдян

35607. **Старение золей гидроокиси магния (изучение методами электронной микроскопии и дифракции электронов). Меринг, Оберлен** (Vieillissement des sols d'hydroxyde de magnésium (étude en microscopie et diffraction électroniques). Mering J., Oberlin A.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 4—6, 158—165 (франц.)

Осадок $Mg(OH)_2$, полученный сливанием эквивалентных кол-в 0,01·н. р-ров $MgCl_2$ и NaOH и отмытый центрифугированием, образует устойчивую суспензию. При хранении суспензии из нее выпадает осадок, все более трудно поддающийся пептизации. Электронномикроскопич. методом и дифракцией электронов изучено изменение осадка $Mg(OH)_2$ при старении. Первоначально частицы имеют вид правильных шестиугольных пластинок диам. ~800 А и толщиной 50 А. При старении они образуют стопки, складываясь по поверхностям (001). Толщина стопок через 5 суток достигает 300 А и через 16 суток ~1000 А. Электронограммы указывают на образование псевдомонокристаллов $Mg(OH)_2$. При кипячении суспензии в ней формируются гексагон. кристаллы диам. до 5 μ. И. Слоним

35608. **Электропроводность растворов калиевых солей карбоксиметилцеллюлозы и сульфированного полистирола в присутствии хлорида калия. Лонгуэрт, Херманс** (Conductivity of solutions of the potassium salts of carboxymethylcellulose and sulfonated polystyrene in the presence of potassium chloride. Longworth R., Hermans J. J.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 112, 47—55 (англ.; рез. нем., франц.)

Удельная электропроводность ϰ указанных в заголовке систем характеризуется поведением, резко противоречащим ранее развитой теории (РЖХим, 1956, 12508), а именно: когда конц-ия ионов K^+ и Cl^- поддерживается постоянной, ϰ в большинтсве случаев убывает при возрастании конц-ии полимера. Качественно это удается объяснить на основе теории релаксационного эффекта, использующей модель пористой сферы, в которой противоионы полностью компенсируют заряд фиксированных ионов. Анализ удается провести, не прибегая к приближению Дебая — Хюккеля. Показано, что избыточная ϰ, обусловленная избытком (уловленных) малых ионов внутри сферы по сравнению с их конц-ией вне ее, ничего не вносит в ϰ р-ра, потому что приводит только к появлению поверхностного заряда, т. е. к поляризации сферы. С. Френкель

35609. **Высокочастотное титрование глинистых минералов. Лай, Мортленд, Тимник** (High-frequency titrations of clay minerals. Lai T. M., Mortland M. M., Timnick Andrew), Soil Sci., 1957, 83, № 5, 359—368 (англ.)

Пропусканием суспензий (С) глинистых минералов (ГМ) через колонку с катионитом амберлит IR-120 получен бентонит, иллит и каолинит в Н-форме. На описанном ранее приборе (РЖХим, 1957, 38150) сняты кривые ВЧ-титрования С-успензий ГМ р-ром NaOH при частоте 11—141 *Мгц*. Показано, что эти кривые сходны по форме с кривыми кондуктометрич. титрования и дают те же значения конечных точек, что и при потенциометрич. титровании. ВЧ-титрование обладает рядом преимуществ: оно не сопровождается взаимодействием С с материалом электродов и может быть проведено при бóльших конц-иях (до 6% для каолинита), чем при классич. методах титрования. На кривых титрования С Н-форм ГМ имеются 2 конечные точки. Первая связана с нейтр-цией ионов H^+, а вторая — с наличием на поверхности частиц ионов Al^{3+}, на которые приходится ~20% ионообменной емкости бентонита. Колориметрич. проба с алюминоном подтвер-

ждает присутствие Al^{3+} в С всех ГМ после обработки ионитом; до обработки Al^{3+} обнаруживается лишь в С каолинита. При старении С происходит медленная замена H^{+} на Al^{3+} и положение конечных точек титрования сдвигается. И. Слоним

35610. **Анализ кривых нейтрализации коллоидных кислот. Части III, IV. Гупта** (An analysis of the neutralisation curves of the colloidal acids. Part III, IV. Gupta S. L.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 9, 691—696; 696—701 (англ.)

III. Сняты кривые потенциометрич. титрования р-рами NaOH колл. суспензий резорцинформальдегидной смолы (I) и ионообменной смолы амберлит IR-100 (**II**). При построении теоретич. кривой титрования для I учитывается наличие двух OH-групп с разной степенью диссоциации. Для II характерны адсорбция ионов (мицеллярная кислотность) и наличие интермицеллярных групп двух типов: полностью ионизированных сульфогрупп и мало диссоциированных фенольных групп. Эксперим. кривые титрования удовлетворительно совпадают с рассчитанными. Определены значения последовательных констант диссоциации, а также мицеллярной и интермицеллярной кислотности I и II.

IV. Исходя из предположения о том, что в р-рах колл. к-т заряд переносят лишь свободные ионы и колл. частицы, а адсорбированные ионы не участвуют в электропроводности, автор выводит ур-ния для кривых кондуктометрич. титрования колл. к-т р-рами гидроокисей щел. и щел.-зем. металлов. Ход кривых титрования гидрозоля AgJ, в котором противоионами являются ионы H^{+}, р-рами NaOH и $Ba(OH)_2$ совпадает в целом с предсказываемым. Небольшие различия между теоретич. и эксперим. кривыми объясняются агрегацией и дезагрегацией частиц в процессе титрования. Часть II см. РЖХим, 1957, 63250. И. Слоним

35611. **Рентгеновское рассеяние под малыми углами от саж. Курода** (X-ray small-angle scattering of carbon blacks. Kuroda Haruo), J. Colloid Sci., 1957, **12**, № 5, 496—509 (англ.)

Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния под малыми углами от нескольких образцов сажи анализировались на основе теорий Хоземанна и Порода. Распределение размеров частиц оценивалось по данным рассеяния и сравнивалось с электронномикроскопич. данными. При этом выявилось серьезное расхождение между обоими результатами. Однако средние размеры частиц и определяющий ширину распределения параметр l_c теории Порода всегда совпадают по величине с электронномикроскопич. значениями. Обсуждены принципиальные причины указанных расхождений. С. Френкель

35612. **Рассеяние рентгеновских лучей тонкоизмельченными твердыми телами под малыми углами. Курода** (Kuroda Haruo), Нихон катаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 8, 1298—1301 (японск.)

35613. **Применение рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами к исследованию технических препаратов. Кнапп** (Anwendung der Röntgenkleinwinkelstreuung zur Untersuchung technischer Präparate. Knapp Heinrich), Z. angew. Phys., 1957, **9**, № 5, 233—239 (нем.)

Показано, как применение пучка рентгеновских лучей в форме ступени, вместо обычного пучка в форме щели может облегчить изучение рассеяния под малыми углами. Пользуясь методом Порода, в этом случае можно непосредственно из кривых зависимости интенсивности от угла рассеяния получать данные о размерах и форме частиц. Описано усовершенствование рамочной камеры Краттки, позволяющее получить прямой пучок в форме ступени с резким краем. Приведены результаты применения метода к определению характеристик субмикроскопич. структуры корунда, глинозема, окиси титана и др. Е. Спектор

35614. **Модельные опыты по непрерывному и прерывному рассеянию под малыми углами. Хоземанн, Йёрхель** (Modellversuche zur kontinuierlichen und diskontinuierlichen Kleinwinkelstreuung. Hosemann R., Joerchel D.), Kolloid-Z., 1957, **152**, № 1, 49—53 (нем.)

Интерференционная теория полидисперсных систем Хоземанна распространена на случай прерывного рассеяния и применена для расчета светорассеяния двумерной системой круглых пластинок. Сравнение расчетных параметров модельных систем с полученными на опыте дифракционными картинами подтверждает выводы теории, а также правильность развитых в теории методов определения статистич. параметров структур по кривым интенсивности рассеяния. По резюме автора

35615. **Определение удельных поверхностей и поверхностей раздела методом рентгеновского рассеяния под малыми углами. I. Теоретические основы. Суле** (La détermination des surfaces et des interfaces spécifiques par diffusion centrale du rayonnement X. I. Fondements théoriques. Soulé J. L.), J. phys. et radium, 1957, **18**, № 7, Suppl., A90—A102 (франц.)

Разработанная Породом теория рентгеновского рассеяния под малыми углами в дисперсных системах применена к проблеме абс. измерений уд. поверхностей и поверхностей раздела S в таких системах. Наряду с S можно непосредственно определять степень пористости в пористых телах и средние диаметры частиц в порошках или суспензиях, а также контролировать степень гомогенности твердой фазы. С. Френкель

35616. **Калибровка светорассеяния людоксом. Горинг, Сене, Мелансон, Хак** (Light-scattering calibration with ludox. Goring D. A. I., Senez M., Melanson B., Huque M. M.), J. Colloid Sci., 1957, **12**, № 4, 412—416 (англ.)

Обсуждены возможности применения кварцевого золя «Людокс» в качестве стандартного эталона мутности. Показана необходимость применения свежеприготовленных р-ров и экстраполяция приведенной интенсивности рассеяния к бесконечному разбавлению. Эта экстраполяция облегчается (становится линейной) при замене чистой воды на 0,05 *M* NaCl. Поскольку аналогичные интенсивности рассеяния могут быть получены при гораздо больших разбавлениях в водн. суспензиях монодисперсных полистирольных латексов ($D = 88$ *мμ*), они являются более подходящей стандартной жидкостью, тем более, что в исследованном интервале конц-ий (0,005—0,03%) никакие концентрационные эффекты с ними не наблюдались. С. Френкель

35617. **Константы закона Генри для бутадиена в водных растворах катионного поверхностноактивного вещества. Росс, Хадсон** (Henry's law constants of butadiene in aqueous solutions of a cationic surfactant. Ross Sydney, Hudson John B.), J. Colloid Sci., 1957, **12**, № 5, 523—525 (англ.)

Определены константы κ закона Генри для растворимости 1,3-бутадиена в воде и водн. р-рах хлорида *n*-диизобутилфеноксиэтоксиэтилдиметилбензиламмония (**I**) (0—4 вес.%) при 25° и в интервале давлений *P* 0—400 *мм* рт. ст. Во всех случаях обнаружено постоянство κ при росте *P*. Найдено, что κ — линейная функция логарифма конц-ии **I**; ее значения убывают от 2,96 до $1{,}24 \cdot 10^6$ *мм* рт. ст. на 1 моль газа на 1 моль р-ра (для чистой воды и 4%-ного р-ра **I** соответственно). Из опытов получено также значение крит. конц-ии мицеллообразования **I**, равное 0,19%. Отмечено, что это

значение, а также значение *к* для воды удовлетворительно согласуется с литературными данными.
И. Гуревич

35618. **Оценка диспергирующей и эмульгирующей способности. Маури** (Evaluación del poder dispersante y emulgente. Mauri Luis), Ion, 1957, **17**, № 195, 550—555 (исп.)

35619. **Замечания к работе: Хольцапфел и Шривер «Резонансные колебания в силикагелях». Гофман.— Возражение авторов.** (Bemerkung zu der Arbeit L. Holzapfel und K. Schriever «Resonanzschwingungen in Kieselgelen I». Hofmann U.— Erwiderung der Verfasser), Z. Erektrochem., 1957, **61**, № 6, 767 (нем.)

По мнению Гофмана, резкие линии на полученных Хольцапфелем и Шривером порошкограммах силикагелей (РЖХим, 1957, 65842) относятся не к самим силикагелям, а к содержавшимся в них в виде загрязнений солям (KCl, KBr, NaCl, NaBr). В своем ответе авторы указывают на возрастание резкости несомненно относящихся к силикагелю линий на порошкограммах при озвучивании гелей.
Н. Фукс

35620. **Электронно-микроскопическое исследование структуры алюмосиликатных гидрогелей методом реплик. Мирский Я. В.**, Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 6, 696—697 (рез. англ.)

Электронно-микроскопическое исследование структуры гидрогелей алюмосиликатного катализатора методом реплик позволило наблюдать микронеоднородность гидрогелей, что является прямым доказательством существования в них мицеллярного скелета, в известной мере обособленного от интермицеллярной жидкости. По мере обезвоживания гидрогеля наблюдается сближение мицеллярных групп и уменьшение размеров гидратных оболочек.
Резюме автора

35621. **Экспериментальное определение факторов огибания при диффузии в набухших гелях. Шлёгль, Штейн** (Experimentelle Bestimmung des Umwegfaktors bei Diffusion in gequollenen Gelen. Schlögl R., Stein B.), J. phys. Chem. (BRD), 1957, **13**, № 1—2, 111—112 (нем.)

При диффузии в гелях молекулы или ионы диффундирующего в-ва огибают элементы структуры геля, поэтому их путь удлиняется. Среднюю величину отношения действительной длины пор к геометрич. расстоянию между их концами авторы называют «фактором огибания» Θ. Для определения величины Θ (всегда больше 1) сравнивают результаты измерений скорости диффузии в стационарных и в нестационарных условиях: диффузии через мембрану и диффузии из цилиндрич. геля в большой объем р-ра. С применением радиоактивных индикаторов Na^{22}, Na^{24} и Br^{82} определены величины Θ при диффузии ионов через гель катионообменной смолы на основе сульфокислоты. Для Na^+ при т-ре 5,4° $\Theta = 2,3 \pm 0,1$; при 25,5° $\Theta = 3,1 \pm 0,5$; для Br при тех же т-рах $\Theta = 1,41 \pm 0,06$ и $1,33 \pm 0,06$. Большая величина Θ для Na^+ объясняется тем, что катионы могут входить в отрицательно заряженные микропоры в набухшем катионообменнике.
И. Слоним

35622. **Зависимость прочности весьма твердых пектиновых гелей от концентрации и студнеобразующей способности пектина. Уэйд** (Relationship of the strength of high solids pectin gels to the concentration and jelly-forming capacity of the pectin present. Wade Peter), Nature, 1957, **180**, № 4594, 1067—1068 (англ.)

На основании имеющихся литературных данных о связи между прочностью геля и конц-ией пектина (I) предложено ур-ние $R = AP^n - B$, где R — прочность геля, P — конц-ия I, а A и B — параметры. Предполагается, что B мало по сравнению с AP^n. В подавляющем большинстве случаев $n \approx 2$. Найденная некоторыми исследователями линейная зависимость между R и P ($n = 1$) объясняется узким интервалом изученных ими конц-ий. Значения параметров A и B зависят от ряда факторов, в том числе от pH и содержания в студне твердых растворимых в-в, а также от студнеобразующей способности данного образца I. См. также РЖХим, 1957, 75981.
И. Гуревич

35623. **Упорядоченная кристаллизация. II. Тиле, Кренке** (Geordnete Kristallisation. II. Thiele Heinrich, Krönke Heinz), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 13, 374 (нем.)

Рассматриваются системы из двух в-в, одно из которых состоит из параллельных нитевидных молекул, а другое кристаллизуется, подчиняясь образованной первым в-вом пространственной сетке. Такой системой является природный жемчуг, состоящий из конхиолина и кристалликов арагонита. Автор получил аналогичную, состоящую из коллагена и кристалликов PbJ_2 систему, путем ионообмена между коллагеном в Pb-форме и р-ром CaJ_2. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 6574.
Н. Фукс

35624. **Состояние прямых красителей в растворе и диффузия их в целлофановой пленке. Мельников Б. Н., Морыганов П. В.**, Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 6, 689—695 (рез. англ.)

Определены коэф. диффузии (КД) в р-ре для трех прямых красителей (К): диазочерный С (С·1·401), голубой К (С·1·406), диазочерный О (С·1·395) — в широком диапазоне т-р и конц-ий электролита, а также КД четырех К (три указанных выше К и чисто-голубой (С·1·418)) в целлофановой пленке в условиях меняющейся степени дисперсности К в р-ре. Между степенью дисперсности К в р-ре и КД их в пленке имеется вполне определенная зависимость; во всех случаях скорость проникновения К через пленку растет, а энергия активации процесса диффузии падает по мере увеличения степени дисперсности красителей в р-ре. Введение в красильную ванну диспергирующих в-в дает возможность значительно увеличить конц-ию К и нейтр. электролита и, следовательно, увеличить скорость крашения, не опасаясь образования поверхностных не прочных к трению окрасок.
Резюме авторов

35625. **Исследование изменения структурно-механических свойств фотографических эмульсий в процессе сушки. Лепилкина Л. А.**, Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 6, 678—683 (рез. англ.)

В процессе сушки под действием возникающих напряжений в эмульсионных слоях происходит образование новой структуры, отличной от первоначальной. При определенном влагосодержании образование новой структуры сопровождается переходом эмульсии из упруго-пластич. состояния в упругое, характеризующееся повышенной прочностью структуры и иными реологич. характеристиками. Определены реологич. характеристики, необходимые для расчета оптимальных режимов сушки эмульсионных слоев.
Резюме автора

35626. **Приготовление и спекание тонкоизмельченного хлорида натрия. II. Моффат, Мак-Интош** (The preparation and sintering of finely divided sodium chloride. II. Moffat J. B., McIntosh R.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 12, 1511—1521 (англ.)

Описанным ранее (часть I, Graig A., McIntosh R., Canad. J. Chem., 1952, **30**, 448) методом — осаждением возогнанного в токе сухого воздуха NaCl в электропреципитаторе, получены препараты NaCl с начальной уд. поверхностью S_0 33—88 *м²/г*, содержащие 1,4—2,7% $NaNO_3$ и ~0,0015% $NaNO_2$. Препараты помещались в термостат с т-рой 41—92° и относительной влажностью p/p_S 0—0,08 и по адсорбции CO_2 при —80° определялось уменьшение S. Постоянное значение $S\,(S_k)$ при

более высоких т-рах достигалось за несколько суток, при более низких — за несколько десятков суток. По мере возрастания p/p_S S_k убывает, причем отношение S_k/S_0 мало зависит от S_0 и равно $\sim 1/5$ при $p/p_S = 0{,}08$. Независимо от того, возрастает p/p_S в один или несколько приемов, S_k зависит только от конечного (максимального) значения p/p_S и при данном p/p_S очень слабо зависит от т-ры. Слабое ($\leqslant 0{,}3$ *кг/см²*) механич. сдавливание препарата практически не влияет на S_k. По предположению авторов вследствие ослабления энергии ионной связи в поверхностном слое NaCl под действием адсорбированной воды ионные пары в некоторых точках поверхности приобретают подвижность и мигрируют по поверхности, что приводит к убыванию S. Число таких пар увеличивается с ростом адсорбции, т. е. с возростанием p/p_S. Н. Фукс

35627. **Седиментация сфер в суспензии конечной концентрации. Нода** (Sedimentation of spheres in a suspension of finite concentration. Noda Haruhiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 5, 495—499 (англ.)

Описаны опыты с водн. суспензией монодисперсного полистирольного латекса (сферич. частицы, $D = 268$ *мμ*), имевшие целью установить зависимость седиментационного коэф. s от объемной доли φ взвешенного в-ва. Показано, что ни одно из предлагавшихся ранее теоретич. ур-ний не коррелирует достаточно удовлетворительно с эксперим. результатами, которые можно описать эмпирич. ф-лой $s_0 = s\{1 + \varphi^{2/3}/(1 - \varphi^{1/3})^2(1 + 2\varphi^{1/3})\}$, где s_0 соответствует бесконечному разбавлению. Применяя эту ф-лу к различным системам, можно установить связь между эффективным гидродинамич. объемом v и «сухим» объемом v_0 седиментирующих частиц. В исследованном случае сольватации нет, и $v = v_0$. В общем случае для симметричных частиц $(v/v_0)^{1/3} = f/f_0$, где f/f_0 — коэф. асимметрии Сведберга. Показано, что для ряда белков в водн. и линейных полимеров в органич. р-рителях наблюдаемые отклонения f/f_0 от 1 почти полностью удается отнести за счет сольватации. С. Френкель

35628. **Удельные объемы двух грубодисперсных двойных систем: Al—S; Al—ZnO. Ротинян Л. А.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 4, 836—844

Полученные из Al-пудры (угловатые частицы с средним диаметром $d = 15$ μ) и серного цвета или порошка ZnO (в обоих случаях сферич. частицы с $d = 10$ μ) двойные смеси осторожно тонкой струей всыпались в стаканчик и определялся их насыпной уд. объем V. В системе Al—S бралась свежая малоокисленная пудра (Al_1), в системе Al—ZnO хранившаяся несколько лет на воздухе пудра (Al_2). В системе Al_1—S кривая V в функции состава сперва резко опускается от 3,00 (чистая S) до 2,16 *мл/г* (21% Al_2), затем медленно поднимается до 3,20 (100% Al_1). В системе Al_2—ZnO V падает от 3,00 (чистая ZnO) до 2,52 (1% Al_2), затем растет до 4,91 (75% Al_2) и снова падает до 4,20 (100% Al_2). Автор объясняет эти наблюдения на основе развитых в работе (РЖХим, 1957, 68549) представлений и предположения об образовании «адгезионных комплексов» между частицами обоих компонентов. Н. Фукс

35629. **О природе устойчивости эмульсий. Кремнев Л. Я.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 40, 77—91

Сводка исследований в области предельноконцентрированных эмульсий (Э), выполненных в основном в лаборатории автора. Библ. 24 назв. Л. Кремнев

35630. **Влияние газов на флотируемость некоторых несульфидных минералов в зависимости от их кристаллической структуры. Бакакин В. В., Плаксин И. Н., Чаплыгина Е. М.**, Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 4, 625—628

См. также РЖХим, 1958, 31941. А. Клячко

35631. **О получении и природе одного типа искусственных льдообразующих аэрозолей. Серполе** (Sur la production et la nature d'une catégorie d'aérosols glaçogènes artificiels. Serpolay Roger), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 19, 1646—1648 (франц.)

Аэрозоли (A), получаемые при возгонке некоторых металлов, вызывают образование льда в тумане, переохлажденном до (—5) — (—18°). Электронномикроскопич. изучение показывает, что частицы этих A имеют вид шариков с диам. 200 Å — 2 μ и уд. поверхностью 0,5—40 *м²/г*. Рентгенографич. методом установлено, что частицы A, получаемых возгонкой Cu, Fe, Al на воздухе, состоят в основном из окислов CuO, Fe_3O_4, Al_2O_3; при возгонке Ni и Sn получаются частицы из смеси окисла NiO, SnO_2 и металла; Ag не окисляется при образовании A. Присутствие A ускоряет льдообразование в переохлажд. тумане в 50—200 раз как в воздухе, так и в атмосфере Ar или O_2. Автор считает, что льдообразующее действие A связано с адсорбцией воды на их поверхности, облегчающей образование новой фазы. Это подтверждается усилением льдообразования в присутствии катализаторов дегидратации Al_2O_3, Cr_2O_3, ThO_2, а также гидроокисей Ag_2O, CuO, Fe_2O_3, MgO, NiO, ZnO, полученных из нитратов металлов, высушенных и распыленных в переохлажд. до —18° тумане. И. Слоним

35632. **Критические условия инерционного осаждения аэрозолей при вязком обтекании цилиндра и шара. Натансон Г. Л.**, Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 1, 109—112

Численным интегрированием дифференциального ур-ния движения частицы по центральной оси потока, обтекающего неподвижное препятствие, вычислены крит. значения P(крит.) безразмерного параметра $P = 2R^2\gamma_1 v/9\eta a$ (R — радиус частицы, γ_1 — ее плотность, v — скорость невозмущенного натекающего потока, η — вязкость среды, a — радиус препятствия), ниже которых центр частицы обтекает препятствие, а не сталкивается с ним благодаря инерционному смещению с линий тока. Для вязкого обтекания по Озеену, перпендикулярного потоку бесконечного круглого цилиндра при $Re = 2v\gamma_2 a/\eta = 0{,}1$ (γ_2 — плотность среды), получено P(крит.) $= 4{,}3 \pm 0{,}1$, для вязкого обтекания шара по Озеену при $Re = 0{,}1$ получено P(крит.) $= 1{,}15 \pm 0{,}01$, а для стоксова обтекания шара P(крит.) $= 1{,}21 \pm 0{,}01$, в согласии со значением, полученным ранее Ленгмюром с помощью дифференциального анализатора. Указано на неправильность метода вычисления значений P(крит.) для вязкого обтекания, примененного Дэвисом и Питцем (РЖХим, 1956, 71373), и выражений для составляющих скоростей потока при вязком обтекании цилиндра, полученных Дэвисом (Davies C. N., Proc. Phys. Soc., 1950, **63**, 268). Г. Натансон

35633. **Влияние паров органических веществ на устойчивость аэрозолей. Фудзитани** (The effect of organic vapors on the stability of aerosols. Fujitani Yoshiyasu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 7, 683—689 (англ.)

Изучено влияние паров спиртов ($C_1 - C_5$), ацетона и этилацетата на константу коагуляции K туманов глицерина, диоктилфталата и 20%-ного водн. р-ра NH_4Cl. Первые два получались в генераторе Ламера и радиус капель равнялся соответственно 0,18 и 0,22 μ. Туман NH_4Cl получался смешиванием воздушных потоков, содержащих HCl и NH_3, и увлажнением дыма NH_4Cl; средний радиус капель 0,22 μ. Туманы вводи-

лись в камеру емк. 700 *л*, туда же вдувались пары одной из органич. жидкостей и после перемешивания *K* определялась ультрамикроскопич. методом. Присутствие паров практически не изменило значений *K* для глицерина ($4,2 \cdot 10^{-8}$) и диоктилфталата ($2,1 \cdot 10^{-8}$ *см³/мин*), но значительно уменьшило *K* тумана NH_4Cl ($4,9 \cdot 10^{-8}$ в чистом воздухе). Эффект возрастал с молярной конц-ией пара *c*, а при данном *c* — с мол. весом пара (в случае спиртов). Так, при конц-ии изоамилового спирта 0,06 *ммоль/л* $K \approx 2,4 \cdot 10^{-8}$. По мнению автора, описанный эффект вызван капиллярной активностью органич. в-в. Н. Фукс

35634. **О применении силиконового масла для измерения электрических зарядов маленьких капелек.** Годард (Sur l'utilisation des fluides de silicone pour la mesure des charges électriques individuelles portées par de fines gouttelettes. Godard L.), Bull. Observ. Puy-de-Dôme, 1957, № 3, 83—93 (франц.; рез. англ.)

Полученные механич. распылением дистил. воды капельки падали в прозрачную кювету с силиконовым маслом. При помощи погруженных в масло электродов в нем создавалось горизонтальное электрич. поле. Путем микрофотографич. измерений размера и горизонтальной скорости капелек автор предполагал определить свободный заряд капелек, но убедился, что все капельки независимо от их размера имели одинаковую скорость, определяемую ζ-потенциалом. Н. Фукс

35635. **Влияние переменной скорости испарения на баллистику капель.** Мисс (The effect of a variable evaporation rate on the ballistics of droplets. Miesse C. C.), J. Franklin Inst., 1957, **264**, № 5, 391—401 (англ.)

Для решения задачи о движении испаряющейся капли с учетом зависимости между скоростью испарения и Re рассмотрены совместно ур-ния испарения капли и ее движения. Они сводятся к нелинейному дифф. ур-нию, для которого получены аналитич. решения для ряда дискретных значений параметра $q_0 = 18\eta/\varrho\lambda_0$, где η — вязкость воздуха, ϱ — плотность капли, λ_0 — скорость испарения (уменьшения квадрата диаметра капли) в неподвижном воздухе. Эти решения позволяют определять значения диаметра и скорости капли в зависимости от времени и пройденного пути. Результаты вычислений удовлетворительно согласуются с литературными эксперим. данными и показывают, что при больших значениях q_0 можно ограничиться упрощенной теорией, полученной в предположении постоянства скорости испарения. В. Дунский

35636. **Поглощение и рассеяние света аэрозолями окиси железа.** Пепперхофф, Пассов (Absorption und Streuung von Licht an Eisenoxyd-Aerosolen. Pepperhoff Werner, Passow Cord), Kolloid-Z., 1957, **154**, № 2, 117—119 (нем.)

Поглощение и рассеяние света дымом Fe_3O_4, выделяющимся в больших кол-вах при получении стали в томасовых печах, анализировалось на основе теории Ми. Для частиц дыма с электронномикроскопич. поперечниками 20, 50 и 100 *мμ* были измерены комплексные показатели преломления в интервале длин волн от 440 до 700 *мμ* и рассчитаны коэф. поглощения и экстинкции и угловые распределения интенсивности рассеяния. С. Френкель

35637 К. **Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. Григоров О. Н., Карпова И. Ф., Козьмина З. П., Фридрихсберг Д. А. Л.**, ЛГУ, 1955, 212 стр., илл. 6 р. 70 к.

См. **также раздел** Химия высокомолекулярных веществ и **рефераты:** Аэрозоли 36439. Суспензии 36449, 36498. Эмульсии 36506, 36509, 37390, 37549

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

35638. **Стереохимия неорганических соединений.** Гиллеспи, Нюхольм (Inorganic stereochemistry. Gillespie R. J., Nyholm R. S.), Quart. Revs. London Chem. Soc., 1957, **11**, № 4, 339—380 (англ.)

Обзор. Библ. 39 назв. В. Ш.

35639. **Неорганические аспекты ядерной химии.** Атен (Anorganische aspecten van de kernchemie. Aten A. H. W., Jr), Chem. weekbl., 1957, **53**, № 49, 649—654 (гол.)

35640. **Беречь традиции Д. И. Менделеева в современной неорганической химии (О характере и путях развития неорган. химии). Ормонт Б. Ф.**, Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 5, 1209—1212

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 50469.

35641. По поводу **статьи Б. Ф. Ормонта «Беречь традиции Д. И. Менделеева в современной неорганической химии». Черняев И. И.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 5, 1212

Дискуссионная статья. См. пред. реф.

35642. Галлий. Ломас (Gallium. Lomas J.), Mach. Lloyd. Overseas Ed., 1957, **29**, № 18, 75, 77 (англ.), 76 (исп.)

Краткая характеристика свойств, способов получения и использования галлия. В. Ш.

35643. Получение германия **и кремния высокой чистоты. Ван Ли-жэнь.** Хуасюэ шицзе, 1956, № 7, 334—338, 339 (кит.); **поправка, № 8, 406**

35644. **Получение чистого кремния восстановлением тетрайодида кремния водородом.** Секей (Preparation of pure silicon by the hydrogen reduction of silicon tetraiodide. Szekely Gustav), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 11, 663—667 (англ.)

Разработан метод получения кремния высшей чистоты, основанный на р-ции $2H_2(газ) + SiJ_4(тв.) \rightarrow Si(тв.) + 4HJ(газ)$ (1). Р-ция (1) является гетерогенной: взаимодействие происходит лишь между компонентами, адсорбированными на поверхности графита. Летучесть реагирующих в-в и побочного продукта обеспечивает высокую эффективность очистки. Исходный кремний переводят в тетрайодид с выходом ~ 100% пропусканием J_2 при 750—850°. Очищают SiJ_4 фракционированной перегонкой. Смесь паров SiJ_4 и H_2, предварительно очищенного от O_2 и H_2O, пропускают через графитовый цилиндр, помещенный в кварцевую трубку и нагреваемый высокочастотной печью до 900—1000°. Si осаждается в виде плотного, частично кристаллич. слоя на стенках графитового цилиндра. Непрореагировавший SiJ_4 и образовавшийся HJ сжижаются в ловушках. В оптимальных условиях скорость осаждения достигает 4,4 *г* Si на 1 *дм²* в 1 час, выход 55%. При использовании исходного 99,9%-ного кремния спектрографич. анализ позволяет обнаружить в очищ. кремнии лишь < 1 ч. на 1 млн. ч. Cu и не обнаруживает Al, B, Ba, Ca, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, As.

Активационный анализ не обнаруживает наличия примесей Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, As, Na, K и указывает лишь на следы La. Описаны конструкции кварцевых приборов для йодирования Si, фракционированной перегонки SiJ_4 и восстановления SiJ_4 в больших масштабах порядка нескольких килограммов.

И. Слоним

35645. **Получение элемента 102. Хольм** (Framställning av element 102. Holm Lennart W.), Tekn. tidskr., 1957, 87, № 44, 1067—1069 (шведск.)

35646. **Химический анализ редкоземельных элементов. XI. Полярографическое исследование празеодима. Мисуми, Ивасэ** (Misumi Seizo, Iwase Akiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 11, 1231—1235 (японск.)

$(CH_3)_4NJ$ может служить индифферентным электролитом для получения восстановительной волны Pr^{3+}. Потенциал полуволны Pr равен —1,85 *в* относительно н. к. э. при pH 3,4 и конц-ии $< 10^{-3}$ *M*. В этой области высота волны пропорциональна конц-ии. Часть X см. РЖХим, 1957, 37377.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 17, 12706. K. Yamasaki

35647. **Исследование получения тетрайодида титана. Бхатнагар, Шарма** (Studies on the preparation of titanium tetra-iodide. Bhatnagar P. P., Sharma R. A.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1957, 29, № 2, 97—105 (англ.)

Чистый TiJ_4 получают нагреванием смеси Al-порошка, J_2 и TiO_2 при 400—450° в запаянном эвакуированном стеклянном сосуде в течение 6 час. Основная р-ция идет по схеме $4Al + 6J_2 + 3TiO_2 \rightleftarrows 3TiJ_4 + 2Al_2O_3$. В оптимальных условиях реагирует $\geqslant 50—60\%$ TiO_2. Часть Al дает AlJ_3. Продукт р-ции экстрагируют безводн. CS_2. В экстракте содержатся TiJ_4, J_2 и AlJ_3. Добавлением KJ последний связывают в комплекс $KAlJ_4$, отгоняют сначала J_2 и CS_2, а затем при 400—450° TiJ_4. Исследовано влияние т-ры, продолжительности нагревания, размеров сосуда и соотношения компонентов на выход TiJ_4.

Ч. Максимова

35648. **Нитрилотрисульфонат аммония. Ито, Кобаяси.** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 2, 148—151 (японск.)

$(NH_4)_3N(SO_3)_3$ (I) получен по методу Фреми (Fremy E., Ann. Chem. Phys., 1845, 15, 408). Установлено, что I является безводн. соединением, а не дигидратом, как полагал Фреми. По скорости гидролиза 1,7%-ного р-ра I при 0° и 15° установлено существование свободной нестойкой нитрилотрисульфоновой к-ты при 0°. Растворимость I в водн. 0,05 н. р-ре NH_3 составляет 3,55; 5,07; 7,26 и 9,44 *г* на 100 *г* H_2O при 0°, 10, 20 и 30° соответственно; d_4^{15} I 1,915. Из I можно получить $(NH_4SO_3)_2NH$ и HSO_3NH_2.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 13, 9396. Katsuya Inouye

35649. **Синяя надхромовая кислота. Эванс** (Blue perchromic acid. Evans D. F.), J. Chem. Soc., 1957, Sept. 4013—4018 (англ.)

Спектрофотометрически, методом непрерывных изменений в водн. CH_3OH при —40° и в водн. р-рах при 10° установлено, что синяя надхромовая к-та имеет состав CrO_5 (I), как было указано ранее (РЖХим, 1958, 10792). В разб. водн. р-рах существует равновесие $HCrO_4^- + 2H_2O_2 + H^+ \rightleftarrows I + 3H_2O$; при 10° и ионной силе 0,09 константа равновесия равна $5{,}4 \cdot 10^7$. Введением насыщ. р-ра 1,10-фенантролина (Phen) в холодный эфирный р-р I получен голубой комплекс $Phen \cdot CrO_5$ (II), устойчивый при комн. т-ре, не взрывчатый и нерастворимый в большинстве органич. р-рителей. Взрывчатый комплекс I с пиридином (Py) имеет состав Py CrO_5 (III). ИК спектры II и III подтверждают принятые ф-лы их и I. Спектры р-ров I в эфире и в водн. CH_3OH (при —40 и —120°) и III в C_6H_6 в видимой и УФ-областях сходны — содержат по 2 максимума при ~ 5800 и ~ 7500 A ($\varepsilon \approx 500$); спектр р-ра II в ацетоне заметно отличается. Хим. свойства $CrO_4 \cdot 3NH_3$, по мнению автора, показывают, что это соединение является перекисью Cr(4+), а не Cr(6+).

И. Рысс

35650. **Промежуточное соединение при получении перхлорилфторида. Барт-Веренальп** (The intermediate in the preparation of perchloryl fluoride. Barth-Wehrenalp Gerhard), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 5-6, 374 (англ.)

Автор отмечает, что, вопреки мнению Вулфа (РЖХим, 1957, 26496), он не рассматривал $(ClO_2)_2S_3O_{10}$ как промежуточное соединение при образовании ClO_3F (РЖХим, 1956, 74627). Автор, как и Вулф, считает, что в образовании ClO_3F важную роль играет кислотно-основной механизм.

И. Рысс

35651. **О лабораторном получении нитритов щелочных металлов. Петру, Покорный** (O laboratorní přípravě dusitanů alkalických kovů. Petrů František, Pokorný Josef), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 964—965 (чешск.); Collect. Czechosl. chem. communs, 1958, 23, № 3, 529—530 (рез. нем.)

Описано получение $LiNO_2 \cdot H_2O$, $NaNO_2$, KNO_2, $RbNO_2$ и $CsNO_2$ путем взаимодействия этилнитрита с гидроокисями соответствующих щел. металлов. К спирт. р-ру гидроокиси прибавляли свежеперегнанный этилнитрит и смесь оставляли на 2 суток. Летучие составные части отгоняли в вакууме и оставшийся нитрит (выход 91—96%) перекристаллизовывали из воды. Чистота полученных препаратов была 99,5—99,87%. В случае $LiNO_2$ применен 50%-ный спирт. V. Růžička

35652. **Получение и свойства соединений Li_7VP_4 и Li_7VAs_4. Юца, Упхофф** (Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen Li_7VP_4 und Li_7VAs_4. Juza Robert, Uphoff Wilhelm), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 292, № 1—3, 65—70 (нем.)

Нагреванием смеси Li_3P, металлич. V и красного P, взятых в эквивалентных кол-вах, в вакууме в кварцевой трубке при 900° в течение 4 час. получено тройное соединение состава Li_7VP_4 (I). Препараты после сплавления имеют вид пористой серо-черной массы. I энергично реагирует с водой с выделением PH_3, воспламеняется при действии конц. HNO_3. Порошкограмма I соответствует решетке типа антифлюорита, в которой ионы P^{3-} занимают места Ca^{2+}, а на местах F^- статистич. распределены ионы Li^+ и V^{5+}. Параметр решетки I *a* $5{,}97_5$kX, ϱ(рент.) $1{,}74_9$. При взаимодействии Li_3As, V и As при 700° в трубке из стекла супремакс образуется соединение Li_7VAs_4 (II), структура которого аналогична структуре I, *a* $6{,}15_9$kX, ϱ(рент.) $2{,}86_7$. II несколько менее чувствительно к действию воздуха, чем I, но все же медленно гидролизуется и пахнет AsH_3. Водой II быстро разлагается, горячая конц. HCl частично растворяет II, царская водка растворяет полностью. Конц. HNO_3 реагирует с II со вспышкой. Если при получении II взять избыток Li_3As, то образуются твердые р-ры Li_3As в II по ур-нию: $(7 + 3x)Li_3As + 3V + 5As = 3Li_7VAs_4 \cdot 3xLi_3As$. Предельная растворимость: 2 моля Li_3As в 1 моле II. Для препарата состава $Li_7VAs_4 \cdot 1{,}95Li_3As$ найдено $\varrho = 2{,}76_4$; $\varrho(\text{рент.}) = 2{,}78_0$. В смешанном кристалле $Li_7VAs_4 \cdot 2Li_3As$ ионы As^{3-} занимают те же места, что и в кристалле II, а избыточные катионы внедрены в октаэдры, образуемые ионами As^{3-}. V^{3+} не дает тройных соединений, подобных II.

И. Слоним

35653. **Превращения α-Al_2O_3 под действием криолитоподобных веществ. Зальфельд** (Umwandlung von α-Al_2O_3 durch kryolithähnliche Substanzen. Saalfeld H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 291, № 1—4, 117—121 (нем.)

Изучены превращения α-Al_2O_3, происходящие при высокой т-ре под действием алюмогексафторидов в

гексафтороферратов щел. металлов. Смеси 80% порошка корунда с 20% криолитоподобного в-ва выдерживали сутки и более при т-рах 790—1050° и идентифицировали образующиеся продукты рентгенографич. и хим. анализом. К-криолит $K_3[AlF_6]$ так же, как и Na-криолит (РЖХим, 1958, 7143) вызывает превращение α-$Al_2O_3 \rightarrow \beta$-$Al_2O_3$. Li-криолит $Li_3[AlF_6]$ дает с α-Al_2O_3 Li-шпинель $LiAl_5O_8$, в качестве промежуточного продукта образуется тетрагон. фаза, не выделенная автором. Под действием криолитионита $Na_3Al_2(LiF_4)_3$ из корунда образуется смесь примерно равных кол-в β-Al_2O_3 и Li-шпинели. Простые фториды, напр., NaF и KF, не вызывают превращения $\alpha \rightarrow \beta$. $Li_3[FeF_6]$ с α-Al_2O_3 дает шпинель, содержащую Fe, состава $Li(Al_{4,55}Fe_{0,45})O_8$ с параметром *a* 7,954, меньшим, чем у $LiAl_5O_8$ (*a* 7,918). При нагревании α-Al_2O_3 с $Na_3[FeF_6]$ образуется β-Al_2O_3, содержащий Fe, состава $8Al_2O_3 \cdot 1{,}7Fe_2O_3 \cdot 1{,}2Na_2O$ с параметрами решетки *a* 5,58₅, *c* 22,67₀ А, большими, чем у препарата β-Al_2O_3, образующегося в присутствии $Na_3[AlF_6]$ (*a* 5,56₉; *c* 22,60₀ А). α-Fe_2O_3 не изменяется при сплавлении с криолитоподобными в-вами. И. Слоним

35654. **Химия нитрозил-иона. XI. О красной или синей серной кислоте и родственных соединениях.** Зель, Зауэр (Die Chemie des Nitrosyl-Ions. XI. Über die blaue oder rote Schwefelsäure und verwandte Verbindungen. Seel F., Sauer H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **292**, № 1—3, 1—19 (нем.)

Соли нитрозила и кислородсодержащих к-т NO^+X^-, где X — ClO_4, SO_4H, SO_4CH_3 или SeO_4H, не присоединяют NO при давл. 20 *атм* ни при обычной, ни при пониженных т-рах. Соли хлорокомплексов $NO^+MCl_4^-$, где M — Al, Ga, In и Tl, и $NOSbCl_6$ поглощают NO при 20 *атм*, окрашиваясь в синий цвет, а при наиболее низких т-рах (—80 до —180°) — в красный цвет. NO поглощается и р-рами любой соли нитрозила в р-рителях, в которых NO^+ не подвергается сольволизу, напр. р-рами $NOHSO_4$ в конц. H_2SO_4 или H_3PO_4 и $NO^+MCl_4^-$ в жидком SO_2. «Фиолетовый HF» образуется при пропускании смеси N_2O_3 с избытком NO в жидкий HF или действием нитритов на смеси жидких HF и SO_2; он является продуктом присоединения $NO^+F^-(HF)_x$. Во всех случаях окраска вызывается образованием $N_2O_2^+$. Спектрофотометрически определена константа равновесия при 20° р-ции $NO^+ + NO \rightleftarrows N_2O_2^+$; $K = 0{,}006$ $атм^{-1}$. Резкое изменение спектров поглощения р-ров $N_2O_2^+$ при понижении т-ры, соответствующее переходу синей окраски в карминово-красную, объяснено наличием двух находящихся в равновесии изомеров $N_2O_2^+$. Часть X см. РЖХим, 1957, 18573. И. Рысс

35655. **Исследование надванадатов в растворе.** Суше, Шово (Etude des pervanadates en solution. Souchay Pierre, Chauveau Françoise), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 17, 1434—1436 (франц.)

При криоскопич. или спектрофотометрич. титровании H_2O_2 р-ра метаванадата в присутствии Na_2SO_4 образуется желто-оранжевый $Na(VO_3O_2)$. При отношении $H_2O_2 : V < 2$; кроме того, образуются кислые ванадаты. В кислых р-рах ион $(VO_3O_2)^-$ превращается в ион $(VO_2O)^-$, катализирующий разложение H_2O_2. При криоскопич. титровании H_2O_2 р-ра метаванадата в эвтектич. смеси KNO_3-H_2O образуются желтые $K_2(VO_4H \cdot O_2)$ и $K_2(VO_4H \cdot O_3)$. Последнее соединение устойчиво только в конц. р-рах и при разбавлении водой переходит в 1-е с одновременным образованием H_2O_2. Пированадаты имеют состав $Na_4V_2O_7$; в V-содержащих р-рах присутствуют небольшие кол-ва $Na_3HV_2O_7$. Смеси надмета- и надпированадатов содержат кислые надпированадаты типа $Na_3(V_2O_7HO_4)$. При больших конц-иях V и малых отношениях $H_2O_2 : V$ предполагается образование $K_8V_5O_{26} \cdot 2H_2O$, который при разбавлении или добавлении избытка H_2O_2 разрушается. Щел. р-ры с большими добавками H_2O_2 содержат синие надортованадаты типа $Na_3(VO_4O_4)$, которые разлагаются при подкислении и подщелачивании. Кол-во активного кислорода в указанных соединениях возрастает с увеличением степени их нейтр-ции. Н. Полянский

35656. **Химия серы. XXXVI. О взаимодействии индивидуальных высших сульфидов щелочных металлов с безводной муравьиной кислотой. Фехер, Бертольд. XXXVII. О получении и свойствах хлорсульфанов S_3Cl_2, S_4Cl_2, S_5Cl_2 и S_6Cl_2. Фехер, Наусед, Вебер. XXXVIII. О диалкил- и диарилсульфанах. Фехер, Краузе, Фогельбрух** (Beiträge zur Chemie des Schwefels. XXXVI. Über die Umsetzung von definierten höheren Alkalisulfiden mit wasserfreier Ameisensäure. Fehér F., Berthold R. XXXVII. Über die Darstellung und Eigenschaften der Chlorsulfane S_3Cl_2, S_4Cl_2, S_5Cl_2 und S_6Cl_2. Fehér F., Naused K., Weber He. XXXVIII. Zur Kenntnis der Dialkyl- und Diarylsulfane. Fehér Franz, Krause Gert, Vogelbruch Kurt), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **290**, № 5-6, 251—257, 303—319; **90**, № 8, 1570—1577 (нем.)

XXXVI. Изучено взаимодействие индивидуальных сульфидов щел. металлов M_2S_n с $n = 2$—5 с безводн. HCOOH. Природа полученных продуктов определялась хим. анализом, осмотич. определением мол. веса и изучением спектра комб. расс. Для ослабления побочных процессов рекомендуется проводить р-цию в токе H_2S. Высшие сульфиды K_2S_5 и Na_2S_4 реагируют с HCOOH с образованием соответствующих сульфанов; выход р-ции $\sim 80\%$; получаемые сульфаны содержат лишь небольшие примеси высших гомологов. При р-ции K_2S_3 и Na_2S_2 с HCOOH образуются лишь высшие гомологи H_2S_n с $n \geqslant 4$; лишь незначительное кол-во H_2S_3 обнаруживается по спектру комб. расс. в продуктах взаимодействия K_2S_3 с HCOOH. Авторы считают, что первоначально при р-ции сульфидов с HCOOH всегда образуются сульфаны с тем же числом атомов серы: $M_2S_n + 2HCOOH = 2HCOOM + H_2S_n$, однако затем они превращаются в высшие гомологи из-за диспропорционирования: $2H_2S_n = H_2S_{2n-1} + H_2S$ и т. д. Вероятность диспропорционирования убывает с ростом длины цепи сульфанов.

XXXVII. С помощью р-ции конденсации H_2S и сульфанов (H_2S_2, H_2S_3, H_2S_4) с 20-кратным избытком SCl_2, гладко идущей при —80° по ур-нию $2Cl_2S_n + HS_mH \rightarrow Cl_2S_{2n+m} + 2HCl$, получены хлорсульфаны (ХС) S_nCl_2 с $n = 3, 4, 5, 6$. При медленном проведении р-ции выход $S_3Cl_2 \sim 80\%$. Полученные ХС не содержат растворенной серы. S_3Cl_2 может быть очищен перегонкой при 30,5° и давл. 10^{-4} *мм* рт. ст., S_4Cl_2 частично разлагается при вакуум-перегонке. ХС представляют собой оранжево-красные маслянистые жидкоcти с неприятным запахом, слабеющим с увеличением *n*; окраска усиливается с ростом *n*. ХС не смачивают стекла, растворимы в безводн. $CHCl_3$, C_2H_5Br, CS_2, CCl_4 и петр. эфире; растворимость в ароматич. в углеводородах и эфире уменьшается с ростом *n*. ХС устойчивы к влаге воздуха; при —20° хранятся неделями без заметного разложения, при —80° полностью устойчивы. При комнатной т-ре S_3Cl_2 разлагается за 3 недели на 50%. S_nCl_2 с $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$; $d_{20} = 1{,}621$; 1,6773; 1,7441; 1,7774; 1,8018; 1,8219; $n^{20}D = 1{,}5332$; 1,6519; 1,7109; 1,7671; 1,8131; 1,8419; вязкость $\eta_{20} = 0{,}548$; 0,978; 1,949; 3,780; 7,424; 12,94 *спуаз*. Для гомологич. ряда ХС соблюдаются линейные зависимости объема V_{20} и мол. рефракции R_D^{20} от *n*: $V_{20} = n \cdot 16{,}2 + 2 \cdot 23{,}65$ и $R_D^{20} = n \cdot 8{,}88 + 2 \cdot 5{,}425$, где 16,2 и

8,88 — инкременты для S, а 23,65 и 5,425 — инкременты для Cl. Изменение вязкости в ряду XC: $\lg \eta_{20} = n \cdot 0{,}277 - 0{,}545$. Приведены спектры комб. расс. S_2Cl_2, S_3Cl_2, S_4Cl_2, S_5Cl_2, S_6Cl_2. XC можно использовать для синтеза ряда соединений с полисульфидной цепью. Так, р-цией S_3Cl_2 и S_4Cl_2 с *n*-толуолсульфокислым натрием в индифферентном р-рителе получены ди-*n*-толилсульфонтрисульфид и ди-*n*-толилсульфонтетрасульфид. Этилмеркаптан дает с S_3Cl_2 с хорошим выходом диэтилпентасульфид. При р-ции AgSCN с XC образуются циансульфаны с цепью до 8 атомов серы.

XXXVIII. Синтезирован ряд диалкил- и диарилсульфанов и изучены их физ. свойства. Для $(CH_3)_2S_2$, $(CH_3)_2S_3$, $(CH_3)_2S_4$, $(C_2H_5)_2S_2$, $(C_2H_5)_2S_3$, $(C_2H_5)_2S_4$, $(C_2H_5)_2S_5$ d_{20} равны соответственно 1,0623; 1,2048; 1,3065, 0,9930; 1,1061; 1,1971; 1,2706; $n^{20}D = 1{,}5257$; 1,6012; 1,6612; 1,5078; 1,5669; 1,6176; 1,6591; $\eta_{20} = 0{,}619$; 1,193; 2,416; 0,8388; 1,6596; 3,2099; 5,9965 *спуаз.* Мол. объем *V* и рефракция *R* изменяются линейно с увеличением числа атомов серы. Для ряда $(CH_3)_2S_n$ $V = 56{,}1 + 16{,}3$; $R = 9{,}6 + 8{,}8$; для ряда $(C_2H_5)_2S_n$ $V = 90{,}5 + 16{,}3$; $R = 18{,}9 + 8{,}9$. Приведены спектры комб. расс. указанных выше соединений, а также $(C_6H_5CH_2)_2S_2$ и $(C_6H_5)_2S_4$. Линейная зависимость *V* и *R* от *n* и близость инкрементов для S в ряду диалкилсульфидов к инкрементам в рядах сульфанов и хлорсульфанов подтверждает линейное строение этих соединений. К такому же выводу приводит анализ спектров, не содержащих линий, характерных для двойных связей S=S или циклич. структур, и сходных со спектрами комб. расс. сульфанов. Наличие неразветвленной цепи атомов S в молекуле $(C_2H_5)_2S_5$ доказывается также синтезом из S_3Cl и этилмеркаптана. Часть XXXV см. РЖХим, 1958, 1107. И. Слоним

35657. О кислотах серы. V. Расщепление цепных соединений серы. Шмидт, Тальский (Über Säuren des Schwefels, V. Abbau kettenförmiger Schwefelverbindungen. Schmidt Max, Talsky Gerhard), Chem. Ber., 1957, **90**, № 8, 1673—1683 (нем.)

При прибавлении избытка водн. р-ра Na_2SO_3 к эфирному р-ру сульфанов происходит быстрое сульфитное расщепление по ур-нию $S_x^{2-} + (x-1)SO_3^{2-} \rightarrow S^{2-} + (x-1)S_2O_3^{2-}$ (1). Р-ция (1) идет с колич. выходом и может быть использована для определения сульфанов, для чего осаждают S^{2-} в виде CdS, добавляют к отделенному осадку избыток р-ра йода и оттитровывают непрореагировавший йод тиосульфатом. В фильтрате определяют тиосульфат йодометрич. методом, связав предварительно избыток сульфита формалином. Механизм р-ции (1) аналогичен ступенчатому сульфитному расщеплению сульфанмоносульфановых и сульфандисульфановых к-т (части I—IV, РЖХим, 1957, 57258). Взаимодействие элементарной серы с Na_2SO_3 с образованием тиосульфата и с NaCN с образованием роданида, по мнению авторов, также идет по этому механизму. Первой стадией, определяющей скорость р-ции серы с сульфитом, является расщепление связи S—S в циклич. молекуле S_8 и образование октасульфанмоносульфановой к-ты. Затем происходит быстрое отщепление одного атома S за другим, и с колич. выходом образуется тиосульфат. При проведении р-ции в гомог. среде, напр. в смеси $CHCl_3$ + ацетон + вода, р-ция образования тиосульфата заканчивается в течение 30 сек. и может быть использована для колич. определения серы. В водн. среде р-ция S с Na_2SO_3 идет медленно даже при кипячении из-за гидрофобности серы и может быть ускорена прибавлением в-в, улучшающих смачивание. Наличие групп SH в р-ре на первых стадиях р-ции доказывается коричневым окрашиванием при прибавлении $AgNO_3$ или $(CH_3COO)_2Pb$. Авторы обращают внимание на аналогию р-ций в-в, содержащих цепи —S—S—S— с нуклеофильными агентами: S^{2-}, SH^-, CN^-, OH^-, $S_2O_3^{2-}$, HSO_3^- и т. д. При приближении нуклеофильного агента к связи S—S она поляризуется, ослабляется и, наконец, разрывается. В цепи $-S_{(3)}-S_{(2)}-S_{(1)}-R$ если R = H расщепление всегда происходит между $S_{(1)}$ и $S_{(2)}$; если $R - SO_3H$, то под влиянием SH^-, CN^- и OH^- цепь разрывается по связи $S_{(1)}-S_{(2)}$, а при действии $S_2O_3^{2-}$ и HSO_3^- — по связи $S_{(2)}-S_{(3)}$. В р-рах полисульфидов, образующихся при растворении серы в р-рах сульфидов щел. металлов, имеет место динамич. равновесие между цепями разной длины. И. Слоним

35658. Изучение двузамещенного уранилфосфата $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$ и двузамещенногоураниларсената $HUO_2AsO_4 \cdot 4H_2O$. Вейсс, Хартль, Гофман (Zur Kenntnis von Mono-hydrogen-uranylphosphat $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$ und Mono-hydrogen-uranylarsenat $HUO_2AsO_4 \cdot 4H_2O$. Weiss Armin, Hartl Kurt, Hofmann Ulrich), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 11, 669—671 (нем.)

Для получения $HUO_2PO_4 \cdot 4H_2O$ (I) к кипящему водн. р-ру уранилацетата (II) по каплям приливают 89%-ную H_3PO_4. Затем, продолжая кипячение р-ра, приливают осторожно такое кол-во H_3PO_4, которое необходимо для растворения выпавшего осадка. Из полученного р-ра после многих дней стояния на холоду выпадают кристаллы I. $HUO_2AsO_4 \cdot 4H_2O$ (III) получают добавлением водн. р-ра мышьяковой к-ты к водн. р-ру II; выпавший осадок выдерживают 12 час. на водяной бане в равновесии с маточным р-ром. Параметры решетки тетрагональных кристаллов I равны: *a* 6,90 ± 0,02, *c* 17,12 ± 0,04 A. Кристаллы III имеют ту же форму и характеризуются значениями соответствующих параметров решетки 7,10 ± 0,02 и 17,50 ± 0,04 A. При нагревании I и III сначала отщепляются 3 молекулы воды. Последняя молекула прочно удерживается даже при нагревании до 140° и давл. 0,1 *мм* рт. ст. и медленно отщепляется при более высокой т-ре. По мнению авторов, высокая прочность связи этой молекулы воды связана с положением ионов H_3O^+ между слоями $UO_2XO_4^-$ (X — P, As). Водн. р-р суспензий I и III имеют кислую р-цию. Их ионы H^+ замещаются катионами в боратных или ацетатных р-рах с образованием соединений, аналогичных природным урановым слюдам. В р-рах I и III отношение U : X значительно меньше, чем в исходных соединениях, что авторы связывают с обменом растворенных ионов UO_2^{2+} с I и III по схеме: $2HUO_2XO_4 + UO_2 \rightleftarrows UO_2(UO_2XO_4)_2 + 2H$. Аналогичный I и III ванадат в чистом виде выделить не удалось. Н. Полянский

35659. Получение и свойства некоторых соединений плутония. Часть VI. Двуокись плутония. Драммонд, Уэлш. Часть VII. Карбиды плутония. Драммонд, Мак-Доналд, Оккенден, Уэлш (The preparation and properties of some plutonium compounds. Part VI. Plutonium dioxide. Drummond J. L., Welch G. A. Part VII. Plutonium carbides. Drummond J. L., McDonald B. J., Ockenden Heather M., Welch G. A.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4781—4785; 4785—4879 (англ.)

VI. Состав, хим. и физ. свойства двуокиси плутония (I) зависят от исходных материалов и от т-ры прокаливания. I, полученная из металлич. Pu или его солей при 1180—1330°, имеет стехиометрич. состав, точно соответствующий ф-ле PuO_2. Прокаливание металлич. Pu при 870° дает I приближенного состава $PuO_{2,01}$. Из нитрата и сульфата Pu при 870° получаются препараты I приближенного состава соответственно $\sim PuO_{2,08}$

и ~ $PuO_{2,09}$; другие соли Pu — хлорид, оксалат, фторид, йодат — также дают при 870° **I** с отношением O : Pu = 2,01—2,09. Препараты **I**, полученные при 870°, представляют собой объемистые гигроскопичные желтые или желто-зеленые порошки и растворяются в горячих к-тах. При 1200° получаются более компактные, темнее окрашенные препараты **I**, которые растворяются лишь в горячей смеси конц. $HNO_3 + HF$. Порошкограммы всех образцов **I** указывают на наличие лишь одной фазы структуры флуорита с *a* 5,396 ± ± 0,001 А.

VII. Монокарбид плутония PuC (**II**) получен нагреванием смеси порошка графита в атмосфере Ar с гидридом плутония $PuH_{2,7}$ при 800° в течение 4 час. или с металлич. Pu при 1000° 5 час. или с **I** при 1800° 10 мин. В последнем случае берут кол-во графита, соответствующее ур-нию $PuO_2 + 3C \rightarrow PuC + 2CO$. **II** представляет собой сплавленную, похожую на кокс хрупкую массу. На воздухе **II** медленно окисляется уже при 200—300°, в атмосфере O_2 загорается при 400°, в инертной атмосфере плавится при т-ре ~1850°. **II** не реагирует с холодной водой, в горячей воде разлагается с осаждением $Pu(OH)_3$; гидролизуется на холоду в разб. HCl или H_2SO_4. Выделяющийся газ содержит H_2, CH_4 и небольшие кол-ва C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 и др. Порошкограмма препаратов **II** соответствует гранецентр. куб. сингонии. Параметр решетки изменяется в пределах 4,959—4,973 А вследствие образования твердых р-ров примесей в **II**. При нагревании до 1850° в течение 10 мин. смеси **I** с порошком графита, взятым в небольшом избытке против требуемого ур-нием $2PuO_2 + 7C \rightarrow Pu_2C_3 + 4CO$, получается полуторный карбид Pu (**III**). По виду препараты **III** сходны с **II**, т. пл. ~1900°. **II** несколько легче гидролизуется, но труднее окисляется при нагревании, чем **II**. Параметр объемноцентр. решетки **III**, в соответствии с литературными данными, 8,129 А. При т-ре > 2000° в присутствии избытка графита, по-видимому, образуется еще один, высший карбид Pu с т. пл. ~2200°, дающий при гидролизе твердые и жидкие углеводороды. Определить структуру высшего карбида и выделить его не удалось.

И. Слоним

35660. **Внутрикомплексные соли двухвалентной меди с координационным числом три. Муто,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 12, 1407—1410 (японск.)

35661. **Тетрафтороаргентиаты. Хоппе** (Über Tetrafluoroargentate (III). Hoppe Rudolf), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **292, № 1-3,** 28—33 (нем.)

Желтые $MAgF_4$, где M — K (**I**) или Cs (**II**), получены действием F_2 при 200—400° на тщательно перемешанную смесь MCl и $AgNO_3$. Желтый $BaAgF_5$ (**III**), вероятно являющийся смесью $BaF_2 + Ba(AgF_4)_2$, получен р-цией «$BaAgPO_4$», приготовленного спеканием $BaHPO_4$ и Ag_2O, с F_2 при 300°; выше 200° в вакууме **III** теряет F_2 до образования черного $BaAgF_4$, не отщепляющего F_2 при т-рах до 450°. **I—III** чрезвычайно чувствительны к влаге воздуха, разрушают стекло и кварц. **I** диамагнитен. Дебаеграмма **I** существенно отличается от дебаеграмм $KAuF_4$, $BaNiF_4$ или $SrNiF_4$. Соединения брутто-ф-лы M_2AuF_6 и M_2AgF_6, где M — K или Cs (Hoppe R., Klemm W., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1952, 268, 364), являются смесями $MAuF_4$ или $MAgF_4$ с MF_2. Описан метод нанесения на стекло защитной пленки полихлортрифторэтилена, устойчивого к действию I—III.

И. Рысс

35662. **Цитратный комплекс кадмия. Паттанаяк, Пани** (Citrate complex of cadmium. Pattanayak Rabindra K., Pani S.), J., Indian Chem. Soc., 1957, **34, № 9,** 673—682 **(англ.)**

Потенциометрическое титрование р-ров, содержащих $CdSO_4$, лимонную к-ту и KNO_3, р-рами NaOH показывает, что при pH < 4,2 образуется нейтр. комплекс с константой образования, равной $6{,}43 \cdot 10^{-7}$. Строение содержащего 1 молекулу H_2O комплекса, в котором Cd^{2+} имеет координац. число 4, выражается ф-лами

$$[H_2O{-}Cd(O)(O){-}OH{-}C(CO)(CH_2CO){-}CH_2COOH]$$

или

$$[H_2O{-}Cd(O)(O){-}OH{-}C(CH_2CO)(CH_2CO)COOH].$$

При pH > 4,8 отщепляется протон из свободной карбоксильной группы (константа диссоциации $1{,}59 \cdot 10^{-5}$) и образуется отрицательно заряженный комплекс

$$[H_2O{-}Cd(O)(O){-}OH{-}C(CO)(CH_2CO)CH_2COO]^-$$

или

$$[H_2O{-}Cd(O)(O){-}OH{-}C(CH_2CO)(CH_2CO)COO]$$

При pH > 7 происходит дальнейшая диссоциация: отщепляется H^+ из молекулы H_2O во внутренней сфере комплекса или из OH-группы, связанной с центральным атомом. Константа диссоциации $4{,}86 \cdot 10^{-9}$.

И. Слоним

35663. **Новые молекулярные соединения типа слоистых решеток II. Теория образования соединений графита. III. Внедрение сульфидов и оксилов металлов в графит. IV. Новые молекулярные соединения нитрида бора. Крофт** (New molecular compounds of the layer lattice type. II. Theory of formation of graphite compounds. III. The intercalation of metal **sulphides and oxides in graphite. IV. New molecular** compounds of boron nitride. Croft R. C.), Austr. J. Chem., 1956, **9, № 2,** 194—200, 201—205, 206—211 (англ.)

II. Теоретически рассмотрены полученные ранее эксперим. данные по образованию соединений графита (**I**) с различными хлоридами металлов, что, по мнению автора, обусловлено стремлением положительных остовов к максим. отрицательному экранированию. Катионы переходных металлов увеличивают экранирование путем переноса заряда (π-электронов **I**) в незаполненные предпоследние *d*-оболочки, в то время как катионы группы III A принимают спаренные электроны **I** на свободные валентные орбиты. Общими условиями образования соединений указанного типа являются: 1) возможность электронного взаимодействия между обоими в-вами; 2) в в-ве, функции которого аналогичны функциям **I**, должно иметься пространство внутри его структуры, в котором могли бы разместиться молекулы, ионы или атомы других в-в, причем действительные размеры такого пространства в чистом в-ве несущественны, ибо могут увеличиваться при внедрении других в-в. Так как внедрение в **I** хлоридов катионов обоих указанных типов зависит только от электронных конфигураций катионов внедряющихся в-в, то картина не должна изменяться при замене ионов Cl^- на другие анионы, что действительно наблюдалось для некоторых оксидов, сульфидов и оксихлоридов. Аналогичное обсуждение проведено для соединений лантанидов и актинидов, где участие 4*f*- и 5*f*-электронов в образовании ковалентных связей благоприятствует переходу электронов **I** на освобожденные *f*-орбиты, аналогичные предпоследней *d*-оболочке в переходных элементах.

III. **Получены соединения I с некоторыми сульфидами и оксидами многовалентных металлов. В соответствии с взглядами автора, при образовании подобных соединений решающую роль играет электронная конфигурация катионов внедряющихся в-в, поэтому сульфиды и оксиды металлов реагируют с I так же, как соответствующие хлориды, причем свойства образую-**

щихся соединений аналогичны. Как и в случае хлоридов, катионы внедряющихся сульфидов и оксидов находятся в высоких валентных состояниях. Обсуждены эксперим. условия и особенности отдельных соединений. Показано, что окисление I происходит только смесями конц. H_2SO_4 с $K_2Cr_2O_7$ или $Ba(MnO_4)_2$; наличие Cr или Mn в образцах I, обработанного этими смесями, предполагает, что CrO_3 и Mn_2O_7, освобождаемые при действии конц. H_2SO_4 на соответствующие соли, одновременно внедряются в I. Невозможность удаления Cr и Mn продолжительным промыванием, разлагающим все известные соли I, опровергает предположение, что в результате такой обработки получаются соли I, содержащие анионы CrO_4^{2-} и MnO_4^-.

IV. Подтверждены представления автора о том, что образование соединений внедрения не является специфич. свойством I, а представляет собой общее явление, если удовлетворены необходимые требования электронного взаимодействия и внутрикристаллич. пространства (сообщение I, РЖХим, 1957, 54148). Получены мол. соединения внедрения ряда галогенидов B, Al, Fe, Cu, Sb и As с кристаллич. нитридом бора BN (II), являющимся структурным аналогом I. В процессе переноса электронов плоскости II играют роль акцепторов; это подтверждается тем, что внедряются низшие хлориды многовалентных катионов. В I, наоборот, плоские слои атомов углерода ведут себя, как доноры электронов, и потому поглощают только высшие окислы соответствующих катионов. Значительное внедрение $AlCl_3$ в II, хотя электронный переход от плоскостей II к катионам Al, находящимся между ними, невозможен, указывает на то, что катионы связаны с плоскостями II семиполярными связями, происходящими от координации 3*p*-орбит Al неподеленными парами валентных электронов азота. Аналогичная координация имеет место и для $FeCl_3$, BF_3 и BCl_3. Помимо II, способностью к образованию подобных соединений обладают AlB_2 и $CrCl_3$, также имеющие структуру слоистой решетки. Е. Шусторович

35664. Строение продуктов реакций тетраалкилтитанатов с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром. Ямамото, Камбара (Structures of the reaction products of tetraalkoxytitanium with acetylacetone and ethyl acetoacetate. Yamamoto Akio, Kambara Shu), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 16, 4344—4348 (англ.)

При смешении $Ti(OR)_4$ (I) с ацетилацетоном или ацетоуксусным эфиром протекают экзотермич. р-ции,

$(RO)_3Ti{<}^{O-C(CH_3)=CH}_{O=C(R')}$ *А*

[структурные формулы *Б* и *В*]

заканчивающиеся за несколько минут. При эквимолярном отношении реагентов протекает р-ция I + + $CH_3C(OH){=}CHC({=}O)R'$ (II) → ROH + $(RO)_3Ti(C_4R'H_4O_2)_2$ (ф-ла *А*); при отношении II : I = 2 : : I + 2 II → 2ROH + $(RO)_2Ti(C_4R'H_4O_2)_2$ (ф-ла *Б*). Получены все соединения типа *А* и *Б* с R′ = CH_3 и OC_2H_5 и R = C_2H_5, *н*-C_3H_7, *н*-C_4H_9; соединения с R = C_2H_5 и соединение *А* с R = *н*-C_3H_7 и R′ = CH_3 являются легкоплавкими бесцветными призматич. кристаллами, остальные в-ва — легкими желтоватыми жидкостями. Все соединения мономерны в разб. р-рах в C_6H_6. Гидролиз соединений типа *Б* с R′ = CH_3 приводит к образованию бледно-желтых игл димерного в бензольном р-ре $Ti(CH_3COCHCOCH_3)_2$ (ф-ла *В*). Предположенные ф-лы *А*, *Б* и *В* частично подтверждены ИК-спектрами. Соединения с ацетилацетоном (ф-лы *А* и *Б* с R′ = CH_3 и ф-ла *В*) фотохимически восстанавливаются до соединений Ti (3+) при освещении Hg-лампой высокого давления или солнечным светом. И. Рысс

35665. Исследование дегидратации $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ в безводной HCl и в эфирном растворе HCl. Масагер-Фернандес (Estudio de la deshidratacion del $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ en ClH seco y en eter-ClH. Masaguer Fernández J.), An. Real. soc. esp. fis. y quím., 1957, **B53**, № 9-10, 635—640 (исп.; рез. англ.)

Исследована дегидратация $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ в безводн. HCl при т-рах от комнатной до 150° и дегидратация $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$ в безводн. эфирном р-ре, насыщ. HCl. При дегидратации получены чистые $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl$, $[CrCl_3(H_2O)_3]$ и $[CrCl_3(H_2O)_2]$. В системе эфир — HCl — $[CrCl_3(H_2O)_3]$ получено соединение с эмпирич. ф-лой $CrCl_3 \cdot HCl \cdot 5H_2O$. Резюме автора

35666. Циклопентадиенилнитрозилдисульфид марганца. Пайпер, Уилкинсон (Cyclopentadienyl-nitric oxide-di-sulfur manganese. Piper T. S., Wilkinson G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 900 (англ.)

При взаимодействии $(C_5H_5)_3Mn_2(NO)_3$ (РЖХим, 1958, 25258) с S в CS_2 (кипячение 2 дня, атмосфера N_2) образуется коричнево-черный (после перекристаллизации из CH_2Cl_2) циклопентадиенилнитрозилдисульфид марганца (I) (эмпирич. ф-ла $C_5H_5MnNOS_2$), выход 40%, разлагается не плавясь, мол. в. 1100—1200, умеренно растворим в полярных органич. р-рителях; разлагается при нагревании с к-тами, щелочами, $HgCl_2$, Hg и J_2; диамагнитен. На основании данных по мол. весу и магнитных данных авторы полагают, что I является гексамером или смесью гексамера и тетрамера. Приведены ИК- и УФ-спектры I. ИК-спектр характерен для соединения с сандвичевой структурой; кроме того, он содержит сильную полосу при 1743 *см*$^{-1}$, отнесенную к валентному колебанию N—O, и сильную полосу при 491 *см*$^{-1}$ (валентное колебание S—S). На основании полученных данных сделаны выводы, что с каждым атомом Mn соединена одна группа NO и одна группа π-C_5H_5; кроме того, I содержит связи S—S. Авторы отмечают, что на основании имеющихся данных структуру I установить невозможно. В качестве одной из возможных моделей авторы предлагают структуру циклич. полимера со структурной единицей *А*.

ON — Mn — C_5H_5
— S — S   S — S —
C_5H_5 — Mn — NO *А*.

Н. Волькенау

35667. Соединения сульфата трехвалентного железа с двуокисью серы. Бретшнайдер, Котовская (Związki siarczanu żelazowego z dwutlenkiem siarki. Bretsznajder Stanisław, Kotowska Wilhelmina), Roczn. chem., 1956, **30**, № 3, 697—708 (польск.; рез. англ.)

Исследованы состав и кинетика восстановления комплексных соединений $Fe_2(SO_4)_3$ с SO_2, образующихся в р-рах с pH 2,8—3, содержащих SO_2, и в р-рах, содержащих, кроме того, основные сульфаты Al (I). Установлено существование комплексов с мол. отношениями Fe : SO_2, равными 2 и 3. Возможно также

существование комплексов с отношениями $Fe:SO_2$ равными 1,5 и 6. Конц-ия комплексов при постоянном содержании Fe^{3+} и SO_2 в р-ре возрастает с ростом конц-ии I. Так как ранее было показано (Bretsznajder S., Przem chem., 1936, **20**, 253), что чем выше конц-ия I в р-ре, тем бо́льшая часть соли Fe^{3+} находится в виде основного сульфата, то авторы полагают, что в комплексах SO_2 связана с основным сульфатом Fe. Комплексы довольно быстро разлагаются из-за восстановления $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. В присутствии I разложение протекает как р-ция 2-го порядка, в р-рах, не содержащих I, разложение происходит быстрее, причем по р-ции дробного порядка. J. Wojtowicz

35668. **Аминопроизводные йодида двухвалентного железа.** Прасад, Кришнамурти (Amino derivatives of ferrous iodide. Prasad Sarju, Krishnamurty D. R.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 8, 563—567 (англ.)

При взаимодействии разб. эфирных р-ров FeJ_2 и аминов выпадают осадки аминопроизводных. Получены соединения: с *n*-толуидином, состава 1 : 2, темно-коричневое, т. пл. 150°; с α-нафтиламином, 1 : 2, светло-коричневое, т. пл. 165°; с β-нафтиламином, 1 : 2. черное, т. пл. 147°; с ксилидином, 1 : 2, желто-коричневое, т. пл. 215°; с анилином, 1 : 1, темно-коричневое, т. пл. 140°; с *n*-фенетидином, 1 : 2, серое, т. пл. 220°; с *м*-толуидином, 1 : 2, грязно-серое, т. пл. 197°; с *n*-аминодиэтиланилином, 1 : 2, черное т. пл. 210°; с *о*-толуидином, 1 : 2, черное, т. пл. 183°; с бензиламином, 1 : 2, коричневое, т. пл. 230°; с *о*-анизидином, 1 : 2, коричневое, т. пл. 228°, с *о*-фенетидином, 1 : 2, оранжево-коричневое, т. пл. 189°; с *n*-анизидином, 1 : 2, коричневое, т. пл. 216°; с *изо*-пропиламином, 1 : 2, красновато-коричневое, т. пл. 180°; с *о*-нафталиндиамином, 1 : 1, черное, т. пл. 140°; с дианизидином, 1 : 2, зеленое, т. пл. 276°; с этилендиамином, 1 : 1, темно-коричневое, т. пл. 118°; с *n*-фенилендиамином, 1 : 1, черное, т. пл. 210°; с *о*-толидином, 1 : 2, пепельно-серое, т. пл. 206°; с *о*-фенилендиамином, 1 : 1, черное, т. пл. 225°; с фенилгидразином, 1 : 1, белое, т. пл. 155°; с бензидином, 1 : 2, желтовато-коричневое, т. пл. 219°; с дифениламином, 1 : 3, коричневое, т. пл. 224°; с бензиланилином, 1 : 3, желтовато-коричневое, т. пл. 256°; с этиланилином, 1 : 3, черное, т. пл. 213°; с ди-*n*-толиламином, 1 : 3, желтовато-коричневое, т. пл. 222°; с дибензиламином, 1 : 3, коричневое, т. пл. 214°; с ди-*н*-пропиланилином, 1 : 3, желтовато-коричневое, т. пл. 263°; с *н*-пропиланилином, 1 : 3, желтовато-коричневое, т. пл. 239°; с трибензиланилином, 1 : 3, коричнево-черное, т. пл. 264°; с триэтиламином, 1 : 3, коричневое, т. пл. 215°; с диметил-*о*-толуидином, 1 : 3, желтовато-коричневое, т. пл. 211°. Все полученные соединения устойчивы при комнатной т-ре в сухом воздухе; под действием влаги или р-ров Na_2CO_3 или NaOH гидролизуются с осаждением $Fe(OH)_2$. Соединения FeJ_2 с первичными аминами плавятся с разложением. Соединения FeJ_2 с диаминами прочнее, чем с моноаминами, и гидролизуются медленно даже при кипячении, что объясняется их внутрикомплексной структурой. И. Слоним

35669. **Кинетика образования 1,10-фенантролином внутрикомплексных соединений. II. Влияние гидроксильных ионов на скорость диссоциации *трис*-(1,10-фенантролин)-ферро-иона.** Марджерум (Kinetics of 1,10-phenanthroline chelation. II. Effect of hydroxide ion on the dissociation rate of tris-(1,10-phenanthroline)-iron (II). Margerum D. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 11, 2728—2733 (англ.)

Спектрофотометрически исследована кинетика р-ции $Fe(Phen)_3^{2+}$ (I) с NaOH в присутствии этилендиаминтетрауксусной к-ты (для предотвращения выделения осадка $Fe(OH)_2$) при 25,0° и постоянной ионной силе μ. Рядом опытов доказано, что окисление I или разрушение Phen не происходит. При постоянных μ и конц-ии OH^- процесс протекает как р-ция 1-го порядка, но константа скорости $k_0 = k_d + k_1 [OH^-] + k_2 [OH^-]^2 + k_3 [OH^-]^3$, где k_d — константа скорости диссоциации I в нейтр. или кислых р-рах; все k убывают с ростом μ. Рассмотрев ряд гипотез о механизме р-ции, авторы считают наиболее вероятным механизм S_N: нуклеофильная атака I действием H_2O или OH^- приводит к разрыву одной из связей Phen и Fe и образованию $[I \cdot OH_2]^+$ или $[I \cdot OH]^+$, находящихся в быстро устанавливающемся равновесии между собой и способных мономолекулярно превращаться в I и в продукты разложения I при повторной атаке действием H_2O или OH^-. Менее вероятен механизм S_{N1} (спонтанный разрыв одной из связей Phen — Fe с последующим быстрым образованием $[I \cdot H_2O]^{2+}$ и $[I \cdot OH]^+$, также испытывающих спонтанный отрыв Phen). Авторы отрицают возможность влияния образования ионных пар I и OH^-. Часть I см. РЖХим, 1957, 22647. И. Рысс

35670. **Спектрофотометрическое исследование реакций, имеющих значение в аналитической химии. III. Комплексные соединения, образуемые в ацетоновых растворах кобальто-ионами в присутствии нитрат-иона и диантипирилметана.** Толмачев В. Н., Серпухова Л. Н., Самойлов В. П., Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1956, **76**, 73—82

Спектрофотометрически исследованы равновесия, устанавливающиеся при смешении диантипирилметана (Dp), кобальто- и роданид- или нитрат-ионов в ацетоновых р-рах. Показано, что спектры поглощения ацетоновых р-ров, содержащих Dp и ионы Co^{2+} и CNS^-, определяются свойствами ионов $Co(CNS)_4^{2-}$. Путем изучения системы $Co(NO_3)_2$ — $LiNO_3$ методом непрерывных изменений определен состав нитратокомплекса Co и рассчитана константа его образования. Комплекс образуется по р-ции $Co^{2+} + 3NO_3^- \rightleftarrows Co(NO_3)_3^-$. Его константа образования равна $(4,5 \pm 3,9) \cdot 10^8$. Исследованием системы $Co(NO_3)_2$ — Dp в ацетоне установлено образование комплексного иона по ур-нию $Co(NO_3)_3^- + 2Dp \rightleftarrows [Co(NO_3)_3Dp_2]^-$. Устойчивость этого иона довольно велика. Константа диссоциации его на простые ионы составляет $5,3 \cdot 10^{-15}$. Авторы предполагают, что исследованные комплексные ионы относятся к числу «электростатических». См. также РЖХим, 1954, 41676. Ц. Конунова

35671. **Данные по химии карбонильных комплексов кобальта. II. Реакция иона $[Co(CO)_4]^-$ с окисью азота.** Бор, Мохаи (Adatok a kobalt karbonilkomplexeinek kémiájához. II. A karbonilokobaltát (-1) ion és nitrogénmonoxid reakciója. Bor György, Mohai Béla), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, **8**, № 2-3, 299—310 (венг.); Acta chim. Acad. Sci hung., 1957, **12**, № 1, 57—71 (нем.; рез. русск.)

Исследована р-ция иона $[Co(CO)_4]^-$ (I) в р-ре чистого $Na[Co(CO)_4]$ с NO, в результате которой получается летучий $Co(CO)_3NO$ (II). Показано, что NO участвует не только в комплексообразовании, но и в окислении, и что р-ция протекает по следующему ур-нию: $2[Co(CO)_4]^- + 3NO + H_2O = 2Co(CO)_3NO + 2CO + 2OH^- + {}^1/_2N_2$. Расход NO в этой р-ции больше стехиометрического: происходит полное окисление некоторой части I, а также разложение II в присутствии NO в щел. среде. По приведенной в работе методике II получается с выходом до 75—80%. Часть I, РЖХим, 1956, 71396. Р. Родионов

35672. **О действии гидразина в присутствии CO_2 на хлорпентаминкобальтихлорид.** Гогоришвили П. В., Каркарашвили М. В., Цицишвили Л. Д., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 12, 2753—2758

При действии $N_2H_4 \cdot H_2O$ на $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ с нагреванием до удаления NH_3 образуется осадок $Co(N_2H_4)_2Cl$, который при дальнейшем добавлении N_2H_4 и про-

пускании CO_2 переходит в прозрачный красный р-р. Добавлением спирта к этому р-ру было выделено кристаллич. в-во оранжево-красного цвета. На основании анализа авторы приписывают ему состав $(N_2H_3COO)_2$-$Co(N_2H_5)_2CO_3$ (I). Это же в-во было получено по аналогичной методике из $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Магнитный момент I указывает на 2-валентность Co, а мол. электропроводность характерна для электролита, распадающегося на 2 иона. При действии 1—2 молей на I при обыкновенной т-ре было получено бледно-желтовато-розовое кристаллич. в-во состава $(N_2H_3COO)_2Co \cdot 2H_2O$, а при нагревании — в-во розового цвета состава $(N_2H_3COO)_2Co$. Действие более 2 молей HCl на I при комнатной т-ре и при нагревании приводит к разложению радикала гидразинкарбоновой к-ты и образованию гидразината $Co(N_2H_4)_2Cl_2$. На основании изучения взаимодействия I с HCl авторы считают наиболее вероятной для I ф-лу $[(O{=}C(O{-})NHNH_2...)_2Co(...N_2H_5)_2]$-$CO_3$. Это соединение относится к классу внутренних комплексов. $N_2H_3COO^-$ образует с Co довольно устойчивое 5-членное кольцо. См. также РЖХим, 1958, 28203.

А. Аблов

35673. Изучение обмена некоторых внутрикомплексных соединений переходных металлов. Часть III. Реакции обмена и электронного переноса в фенантролиновых и дипиридиловых комплексах трехвалентного кобальта. Эллис, Уилкинс, Вильямс (Exchange studies of certain chelate compounds of the transitional metals. Part III. Exchange and electron transfer reactions involving phenanthroline and dipyridyl complexes of cobalt (III). Ellis Peter, Wilkins R. G., Williams M. J. G.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4456—4461 (англ.)

С помощью меченных C^{14} 1,10-фенантролина (Phen) и 2,2-дипиридила (Dipy) изучена скорость обмена $[Co(Phen)_3]^{3+}$ (I) и $[Co(Dipy)_3]^{3+}$ (II) с свободными лигандами в водн. р-рах. В кислых р-рах обмен лигандов в I и в II не протекает. Протекание обмена в нейтр. р-рах вызвано каталитич. действием примесей комплексов Co(2+); оно устраняется введением небольших кол-в Ce(4+) в р-р. Оцененные из скорости обмена и из результатов магнитных измерений кол-ва примесей Co(2+) в использованных комплексах Co(3+) удовлетворительно сходятся между собой. Скорости обмена в присутствии Co(2+) определяются скоростями электронного переноса в системах $[CoL_3]^{3+}$ — $[CoL_3]^{2+}$ (L — лиганд); скорости этих процессов для I при 20° и для II при 45° равны соответственно ~ 268 и 1120 *л моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$. Обсуждена важная роль следов примесей при исследовании процессов обмена в комплексах. Часть II см. РЖХим, 1957, 74171.

И. Рысс

35674. Исследования аммиакатов. Часть XI. *Цис*-нитроаквотетрамминкобальти-соли. Часть XII. Сульфатоаквотетраммин- и сульфато-*бис*-этилендиаминкобальти-соли. Кинг, Мистри (Researches on ammines. Part XI. *cis*-Nitroaquotetramminocobaltic salts. Part XII. Sulphatoaquotetramminocobaltic and sulphatobisethylenediaminecobaltic salts. King H. J. S., Mistry S. N.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2402—2404; June, 2630—2634 (англ.)

XI. Методом Эфраима и Флюгеля (Ephraim, Flugel, Helv. chim. acta, 1924, 7, 724) синтезирован $[Co(NH_3)_4$-$(H_2O)SO_4]Cl$ (I). Доказано, что I имеет *цис*-конфигурацию, так как из I взаимодействием с $Ba(NO_2)_2$ получен *цис*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$. При взаимодействии I с $AgNO_2$ получен *цис*-$[Co(NH_3)_4(H_2O)NO_2]SO_4$ (II). Из II при действии на него Ba-солями получены очень хорошо растворимые коричневые соли *цис*-$[Co(NH_3)_4$-$H_2ONO_2]X$, где X — Cl, Br, NO_3. Эти соли более устойчивы, чем нитроаквотетрамминкобальти-соли, описанные Йоргенсеном и имеющие *транс*-конфигурацию. Из полученных комплексов вода удалялась полностью без потерь NH_3. Дегидратация хлорида и бромида приводит к образованию *цис*-$[Co(NH_3)_4NO_2Hal] \cdot Hal$ (Hal — галоген). Бромонитробромид в холодном водн. р-ре полностью переходит снова в нитроаквобромид. Из холодного водн. р-ра полученного бромонитробромида сразу осаждается $^3/_4$ всего брома, а остаток — только при нагревании до кипения.

А. Аблов

XII. Комплекс I полностью дегидратируется при 125° в течение 96 час., не теряя NH_3; продукт дегидратации (III) менее растворим, чем I, образует бледно-розовый р-р, из которого Cl^- количественно осаждается действием Ag^+. Акватация до $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2](SO_4)Cl$ протекает в р-рах III быстрее, чем в р-рах I. Строение III выражено ф-лами $[(SO_4)Co(NH_3)_4]Cl$, где SO_4 образует цикл, или $[(SO_4)Co(NH_3)_4Cl]$; во 2-м случае нужно принять мгновенную акватацию хлора. При растирании I с избытком влажной Ag_2O образуется р-р $[Co(NH_3)_4(OH)(SO_4)]$ (IV); pH 0,02 *M* р-ра IV при 23° равен 8,56. Изолировать твердый IV не удалось. Нагреванием р-ра *цис*-$[CoEn_2(OH)_2]OH$ с теоретич. кол-вами к-т и последующим испарением р-ров в вакууме над H_2SO_4 получены безводн. $[CoEn_2(OH)_2]Cl$ и $[CoEn_2$-$(SO_4)]X$, где X — Cl (V), NO_3 или 0,5 SO_4. При действии эквивалентного кол-ва $AgNO_2$ на V в р-ре образуется равновесная смесь $[CoEn_2(SO_4)(NO_2)]$ и (VI) и $[CoEn_2$-$(H_2O)(NO_2)]SO_4$, содержащая ~64% VI. Определено относительное содержание неионизированного SO_4^{2-} в исследованных комплексах. Часть X см. J. Chem. Soc., 1948, 1912.

И. Рысс

35675. Природа перекисных мостиков в двуядерных кобальтиамминах. Якуб, Огожалек (O naturze mostków nadtlenowych w dwurdzeniowych kobaltoamminach. Jakób Wiktor, Ogorzałek Maria), Roczn. chem., 1956, **30**, № 4, 1055—1066 (польск.; рез. англ.)

Для выяснения строения комплекса $[Co_2O_2(NH_3)_{10}]^{5+}$ (I) исследован процесс разложения I в щел. среде. Изучена также р-ция между твердой фазой $[Co_2O_2$-$(NH_3)_{10}](NO_3)_4 \cdot H_2O$ и р-ром HNO_3. Эта р-ция протекает по суммарному ур-нию: $6[Co_2O_2(NH_3)_{10}]^{4+} + 10H_3O^+ = 2I + 8[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + 7H_2O + {}^3/_2O_2$. Авторы предлагают следующий механизм этой р-ции: $6I + 6H_3O^+ = 6[(NH_3)_5Co - O_2H - Co(NH_3)_5]^{5+}$ (II) $+ 6H_2O$; $3II + 3H_3O^+ = 6[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + {}^3/_2O_2$; $II + H_3O^+ \rightarrow 2[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + O$; $II + O \rightarrow I + OH$; $II + OH \rightarrow I + H_2O$. Выход отдельных продуктов и продолжительность р-ции не зависят от конц-ии к-ты, из чего авторы заключают, что все эти р-ции протекают не в р-ре, а в области внешних плоскостей решетки кристалла, т. е. в твердой фазе между неустойчивыми группировками атомов и освобождающимися радикалами. На основании полученных результатов сделан вывод, что I следует приписать ф-лу $[(NH_3)_5Co(3+)$—O_2^-—$Co(3+)(NH_3)_5]^{5+}$.

H. Wróblowa

35676. Спектрофотометрическое изучение пиридинатов солей кобальта в водном растворе. Аблов А. В., Назарова Л. В., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 11, 2575—2580

Изучение светопоглощения водн. и ацетонового р-ров $Co(NO_3)_2$ в присутствии переменного кол-ва пиридина (Py) показало, что в р-рах образуется несколько соединений с приблизительно одинаковым положением максимумов поглощения, но различающихся по величине мол. коэф. поглощения. Найдено, что высшие пиридинаты Co поглощают свет в меньшей мере, чем более бедные Py комплексы. Рассчитанная методом соответствующих р-ров кривая образования для данной системы не показывает состава высших комплексных соединений. Из кривой образования сделан вывод о существовании в системе трех соединений:

$CoPy^{2+}$, $CoPy_2^{2+}$, $CoPy_3^{2+}$. Для первых двух определены значения констант нестойкости $K_1 = 0{,}043$, $K_2 = 0{,}14$. Константа нестойкости $CoPy^{2+}$ определялась также через мол. коэф. поглощения, причем было найдено значение $K_1 = 0{,}056$, хорошо согласующееся с предыдущим. А. Аблов

35677. **Биуретовая реакция в химии комплексных соединений. III. Внутрикомплексные соединения никеля с биуретом и протеинами в щелочном растворе. Като, Комуро, Соне,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77, № 2,** 308—314 (японск.)

Часть II см. РЖХим, 1956, 71400.

35678. **о-Дикетондиоксим и его комплексы с металлами. IV. Комплексы никеля различной валентности с диметилглиоксимом, образованные при щелочном окислении. Ямасаки, Мацумото** (Yamasaki Ken-ichiro, Matsumoto Chuya), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 7, 1111—1115 (японск.)

Часть III см. РЖХим, 1957, 66356.

35679. **Клатратные соединения вернеровских комплексов с *п*-двузамещенными бензолами. Вильямс** (Clathrate compounds of Werner complexes with *p*-disubstituted benzene derivatives. Williams Forrest V.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79, № 22,** 5876—5877 (англ.)

$Ni(NC_5H_4R)_4(SCN)_2$ **(I)** не образует клатратных соединений (КС) с дихлорбензолами **(II)** или метилстиролами (III) при R—3-метил или с **III** при R—4-*н*-пропил. При R—4-метил в КС включаются 0,76 моля **II** или 0,60 моля **III** на 1 моль **I**; аналогичные комплексы Fe(2+) и Co(2+) включают в КС 0,94 и 0,86 моля **III** на 1 моль комплекса. КС резко обогащаются пара-изомерами **II** или **III**. И. Рысс

35680. **Комплексы металлов с ароматическими соединениями. XI. Комплекс двухвалентного рутения с мезитиленом. Фишер, Бётхер** (Über Automatenkomplexe von Metallen. XI. Ein Komplex des Ruthenium (II) mit Mesitylen. Fischer E. O., Böttcher R.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **291,** № 5-6, 305—309 (нем.)

Взаимодействием $RuCl_3$ с $AlCl_3$ и Al в мезитилене при 130° в течение 8—10 час. в атмосфере N_2 получен катион $Ru(C_6H_3(CH_3)_3)_2^{2+}$ **(I)**, который может быть выделен в виде гексафторофосфата, тетрафенилбората, рейнеката, перхлората, тетрафторобората и пикрата (но не в виде йодида). По мнению авторов, в реакционной смеси идет р-ция $3RuCl_3 + Al + 6C_6H_3(CH_3)_3 + 5AlCl_3 \rightarrow 3[Ru(C_6H_3(CH_3)_3)_2][AlCl_4]_2$, а получающийся продукт гидролизуется затем CH_3OH и водой. I окрашен слабее и более устойчив, чем соответствующий комплекс Fe(2+), тогда как в ряду Cr, Mo, W устойчивость ароматич. комплексов убывает, а при переходе от Co(3+) к Ru(3+) также возрастает, как и у комплексов Fe(2+) и Ru(2+). При проведении р-ции в C_6H_6 получен $Ru(C_6H_6)_2^{2+}$, выделенный в виде гексафторофосфата, тетрафенилбората и пикрата, также более устойчивый, чем соответствующий комплекс с Fe(2+). I диамагнитен. По мнению авторов, он образуется за счет перехода 12π-электронов ароматич. колец к иону Ru^{2+} ($4d^6$), так что у Ru осуществляется конфигурация инертного газа. Часть X см. РЖХим, 1957, 57282. М. Дяткина

35681. **Координационные соединения с олефинами. Часть IV. Диеновые комплексы двухвалентной платины. Строение [дициклопентадиен (RO)PtCl] Гофмана и Нарбутта. Чатт, Валларино, Венанци** (Olefin co-ordination compounds. Part IV. Diene complexes of platinum (II). The structure of Hofmann and von Narbutt's [dicyclopentadiene (RO)PtCl]. Chatt J. Miss, Vallarino L. M., Venanzi L. M.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2496—2505 (англ.)

Комплексы [diene $PtCl_2$] (A), где diene — циклоокта-1,5-диен (Б), дициклопентадиен (В), дипентен (Г) и гекса-1,5-диен (Д), образуются при действии диеновых углеводородов при комнатной т-ре на р-ры K_2PtCl_4 (I) в низших спиртах, особенно в *н*-пропаноле; осадки комплексов выпадают в течение нескольких дней. При синтезе [$DPtCl_2$] главным продуктом является $Na_2[DPtCl_3)_2]$. При введении LiBr или LiJ в реагирующую смесь I и diene выпадают [$БPtBr_2$], [$БPtJ_2$], [$BPtBr_2$]. Прочность комплексов уменьшается в рядах Б > В > Г > Д и Cl > Br > J (последний ряд соответствует росту *транс*-влияния). Кратковременным кипячением р-ра [$BPtCl_2$] и NaCNS в ацетоне и испарением в вакууме отделенного от осадка NaCl р-ра получен комплекс вероятного строения $[BPt(SCN)_2PtB](SCN)_2$. При нагревании А со спиртами (ROH) в присутствии ацетата или карбоната натрия протекает р-ция $2A + 2ROH + 2Na_2CO_3 \rightarrow [(diene\ OR)_2Pt_2Cl_2]$ (E) $+ 2NaCl + 2NaHCO_3$. Для комплексов типа Е принято строение, в котором насыщается одна двойная связь диенового углеводорода. Наличие μμ′-дихлоромостиков подтверждено размыканием их при действии *п*-толуидина (II) (РЖХим, 1956, 57783) с образованием [diene OR · C_7H_9NPtCl] (Ж), соответствующие йодиды не реагируют с **II**. Из комплексов Е особо легко получается *бис*-(дициклопентадиенметоксид)- μμ′-дихлородиплатина; атомы Cl в этом комплексе легко замещаются на J, SCN или SC_2H_5. Получены также комплексы типа Е с diene — В и R — C_2H_5 и *н*-C_3H_7, с diene — Б и R — CH_3 (последний получен в виде йодида), с diene — В и R — CH_3. При кипячении с конц. HCl комплексы Е превращаются в А. Комплексы типа Ж получены для R — CH_3 и diene — В. Выделены также комплексы $[БPt(OR)_2]_n$, где R—CH_3 или H, а $n = 3$ или 4. Часть III см. РЖХим, 1954, 30233. И. Рысс

35682. **Комплексные соединения платины с ацетиленовыми производными. III. Геометрические изомеры с аддендами, содержащими тройную связь. Буховец С. В., Молодова К. А.,** Ж. неорган. химии, 1957, **2,** № 4, 776—786

Получены геометрически изомерные соединения [RNH_3Cl_2Pt] **(I)** и [$RClNH_3ClPt$] **(II)**, где R — тетраметилбутиндиол $(CH_3)_2(OH)C—C{\equiv}C—C(OH)(CH_3)_2$. **I** получали действием конц. р-ра NH_3 на р-р [$RClCl_2Pt$]K, а **II** — взаимодействием [NH_3ClCl_2Pt]K с R. Кристаллич. ярко-желтый **I** дает с $AgNO_3$ слабую опалесценцию; р-р светло-оранжевых кристаллов **II** с $AgNO_3$ выделяет осадок AgCl. С тиомочевиной **I** и **II** образуют $[4CS(NH_2)_2Pt]Cl_2$. Образование [Cl_2PyRPt] и [Py_2Cl_2Pt] при взаимодействии с пиридином свидетельствует в пользу *транс*-строения **I**. Начальное значение мол. электропроводности **I** 92, а **II** 160 $ом^{-1}\,см^2$. В отличие от *транс*-изомера мол. электропроводность **II** во времени изменяется незначительно. При действии NH_3 на **II** образуется $[(NH_3Cl)_2Pt]$. Подтверждено, что R обладает бо́льшим *транс*-влиянием, чем Cl. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 37073. Н. Красовская

35683. **Соединения платины с этаноламином. Гильденгершель Х. И.,** Ж. неорган. химии, 1957, **2,** № 5, 1069—1076

При взаимодействии $K_2[PtCl_4]$ **(I)** с избытком этаноламина (Etm) в водн. р-ре образуется $[PtEtm_4]Cl_2$ **(II)**, который с **I** не дает труднорастворимого осадка. Расщеплением **II** в солянокислой среде нельзя получить в чистом виде *транс*-[$PtEtm_2Cl_2$]. Взаимодействием Etm с K_2PtJ_4 в отношении 2,35 : 1 при комнатной т-ре получены светло-желтые кристаллы *цис*-[$PtEtm_2J_2$] **(III)**, при нагревании — желтые кристаллы *транс*-[$PtEtm_2J_2$] **(IV)**. Образование **IV** автор объясняет следующим образом: *цис*-[Etm_2PtJ_2] + Etm → [Etm_3PtJ] →

→ *транс*-$[Etm_2PtJ_2]$ + Etm; 1-я статья этой р-ции происходит при нагревании, 2-я — при охлаждении. С тиомочевиной **IV** при нагревании до 50° дает $[Pt(thio)_4]^{2+}$, а на холоду — *транс*-$[Pt(Etm)_2(thio)_2]^{2+}$, который не осаждается HCl. **IV** хорошо растворяется в воде при нагревании, **III** при этом разлагается; нагревание в сухом виде при ~105° на **IV** не влияет, а **III** превращается при этом в темно-зеленое в-во, из которого легко получается **IV**. Эти различия в поведении **III** и **IV** можно использовать для их идентификации. Для этой цели можно использовать также различное отношение их к окислению хлором в солянокислой среде, при котором получаются р-ры разного цвета. Из них в случае **IV** выделяется $[PtEtm_2Cl_4]$, а в случае **III** главным продуктом р-ции является $(EtmH)_2PtCl_6$ (**V**). Путем восстановления **V** гидразинсульфатом получен *транс*-$[PtEtm_2Cl_2]$ (**VI**). Последний получен также из **IV** при действии на него $AgNO_3$ и, после отделения AgJ, добавлении KCl. Получен $[PtEtm_4]J_2$ действием Etm на спирт. р-р **IV**. Из **VI** и *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ действием соответственно NH_4OH и Etm с последующим добавлением HCl и спирта выделен *транс*-$[Pt(NH_3)_2Etm_2]Cl_2$. Получены *цис*- и *транс*-$[Pt(NH_3)_2Etm_2][PtCl_4]$. А. Аблов

35684. Металлы платиновой группы. VI, VII (2). О реакции Rh с α-нитрозо-β-нафтолом. Ватанабэ, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 4, 547—550; № 7, 1008—1011 (японск.)

Часть V см. РЖХим, 1958, 10830.

35685. Комплексы карбонилов металлов VI и VIII групп с двутретичным арсином. Нигам, Нюхольм (Ditertiary arsine — metal carbonyl complexes of groups VI and VIII. Nigam H. L., Nyholm R. S.), Proc. Chem. Soc., 1957, Nov., 321—322 (англ.)

Нагреванием гексакарбонилов Cr, Mo или W с *о*-фенилен-*бис*-диметиларсином (Diars) в эвакуированной трубке при 150° в течение 4—6 час. получены $[M(CO)_4(Diars)]$, где M — Cr (**I**), Mo (**II**) или W (**III**); **I** и **II** бесцветны, **III** — бледно-желтый; т-ры плавления **I**, **II** и **III** соответственно равны 170, 158 и 168°. Нагреванием **I**—**III** с избытком Diars при 200—240° получены желтые $[M(CO)_2(Diars)_2]$ с теми же M (**IV**—**VI**); т-ры разложения их равны 220, 180 и 200°; наблюдены признаки образования $[M(Diars)_3]^0$. Все комплексы устойчивы на воздухе, растворимы в органич. р-рителях, мономерны в р-ре в C_6H_6, не проводят тока в р-ре в $C_6H_5NO_2$, диамагнитны. Дипольный момент **V** (6,5*D*) указывает на *цис*-положение двух групп CO. ИК-спектры **I**—**III** содержат 3, а **IV**—**VI** — 5 полос. Из $Fe(CO)_5$ получены кристаллич. $[Fe(CO)_3(Diars)]$ и $[Fe(CO)(Diars)_2]$; с Diars легко реагирует и карбонил Co. Все комплексы присоединяют галогены, образуя ряд соединений различных степеней окисления, напр. $Mo(CO)_2(Diars)J_2$. И. Рысс

35686. Комплексы некоторых металлов с глицинпептидами, гистидином и родственными веществами. Ли, Дуди, Уайт (Some metal complexes of glycine peptides, histidine and related substances. Li Norman C., Doody Edward, White James M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5859—5863 (англ.)

Для комплексов Co(2+) с глицилглицином (**I**), глицилглицилглицином (**II**) и тетраглицином (**III**) определены константы образования K_1 и K_1K_2, отвечающие соответственно равновесиям: $CoA^+ \rightleftarrows Co^{2+} + A^-$ и $CoA_2 \rightleftarrows Co^{2+} + 2A^-$ (A^- — отрицательные ионы **I**, **II**, **III**). При 25° и ионной силе $\mu = 0{,}15$ ионообменным методом для **I**, **II** и **III** соответственно найдены величины $\lg K_1$ 3,00; 2,95 и 3,02; $\lg K_1K_2$ 5,28; 5,46 и 5,49. При тех же условиях метод Бьеррума дал почти совпадающие значения; для **I**, **II** и **III** найдены $\lg K_1$ 3,08; 3,14 и 3,00; $\lg K_1K_2$ 5,30; 5,44 и 5,50. Определены методом Бьеррума константы образования комплексов ряда металлов с глицинамидом (**IV**), гистидином (**V**) и его метиловым эфиром (**VI**). При 25° и $\mu = 0{,}15$—0,25 найдены значения $\lg K_1$ для комплексов Cu(2+), Ni(2+) и UO_2^{2+} соответственно 5,51; 4,18 и 5,15 (с **IV**); 10,60; 8,79 и 7,71 (с **V**); 9,10; 6,73 и 5,76 (с **VI**); $\lg K_2$ для Cu(2+) и Ni(2+) равны соответственно 4,21 и 3,09 (с **IV**); 8,00 и 7,05 (с **V**); 6,70 и 5,11 (с **VI**). Скорость щел. гидролиза **VI** определена в присутствии и в отсутствие Ni(2+) и Cu(2+); установлено, что увеличение устойчивости комплексов металлов с **VI** сопровождается увеличением константы скорости бимолекулярной р-ции. Изучались ИК-спектры капролактама, мочевины, ацетамида и др. в отсутствие и в присутствии $ZnCl_2$, UO_2Cl_2 и UCl_4. Изменение частоты группы C=O в присутствии $ZnCl_2$ показало возникновение связи Zn(2+) с атомом O карбонильной группы, а Zn(2+), как указывают авторы, близок к Co(2+) по сродству к многим лигандам. Авторы считают, что Co(2+) в комплексах с **I**, **II** и **III** связан с конечной аминогруппой и с атомом O пептидной группы (ближайшей к $-NH_2$). Отрицается наличие связей Co(2+) с карбоксильной группой глицинпептидов на том основании, что прочность комплексов Co(2+) с **I**, **II** и **III** почти одинакова, между тем как число членов в циклах (если принять наличие связей с $-NH_2$ и $-COO^-$) было бы разным. На основании сопоставлений констант образования авторы считают, что в комплексах с **V** и **VI** Cu(2+) и Ni(2+) связываются с группой $-NH_2$ и «пиридиновым» азотом имидазольного кольца. Л. Волштейн

35687. О комплексах тяжелых металлов с бифункциональными шиффовыми основаниями. IV. Комплексы тяжелых металлов с алкилиминами пиридин-2-альдегида. Бер, Дёге (Über Schwermetallkomplexe bifunktioneller Schiffscher Basen. IV. Schwermetallkomplexe mit Pyridin-2-aldehydalkyliminen. Bähr G., Döge Hans-Georg), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 292, № 1—3, 119—138 (нем.)

Конденсацией пиридин-2-альдегида с первичными аминами получены шиффовы основания $C_5H_4NCH{:}NR$ (A), где R — CH_3 (**I**), C_2H_5 (**II**), *н*-C_3H_7 (**III**), *н*-C_4H_9 (**IV**), *н*-C_5H_{11} (**V**), *н*-C_6H_{13} (**VI**) и *н*-C_7H_{15} (**VII**). **I**—**VII** являются маслами, из которых способно кристаллизоваться (чрезвычайно медленно) только **I**. Т-ры кипения в вакууме: **I** 63°/9 *мм*, 75—76/12; **II** 77—78/9; **III** 95—97/12; **IV** 105—106/12; **V** 129/12; **VI** 136—138/10; **VII** 139—140/4. В воде хорошо растворимы **I** и **II**; растворимость падает с усложнением R; **V** не растворим в воде. При смешении спирт. р-ров **I**—**III** с $Fe(ClO_4)_2$ образуются темно-фиолетовые $[FeA_3](ClO_4)_2$ (**VIII**), хорошо растворимые в ацетоне и в диоксане, не растворимые в эфире и в $CHCl_3$; растворимость их в спирте растет с усложнением R. Р-ры их сходны по окраске с $KMnO_4$, но окрашены еще более интенсивно. Образование этих комплексов позволяет открыть до 0,1 γ Fe^{2+}; комплексы более устойчивы в к-тах, чем комплексы арилиминов пиридин-2-альдегида. Р-ры A медленно вытесняют дипиридил из $[Fe(Dipy)_3]^{2+}$. Сопоставлены спектры поглощения р-ров **VIII** и ряда других комплексов Fe(2+). В ацетоновых р-рах **I**—**VII** реагируют с $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, образуя темно-зеленые комплексы $[A \cdot CuCl_2]$, растворимость которых в ацетоне растет с усложнением R; введение Ag^+ в р-ры вызывает быстрое осаждение AgCl. Аналогичным методом получены из ацетоновых р-ров $[A \cdot HgCl_2]$, из эфирных р-ров — $[A \cdot HgBr_2]$ и $[A \cdot ZnCl_2]$, и из р-ров в CH_3OH $[A_2Hg])(ClO_4)_2$ (последние выделены для A — **I**—**III**); комплексы не растворимы в воде, растворимость в органич. р-рителях растет с усложнением R. Комплексы Hg легко разлагаются действием к-т, щелочей, NH_3, H_2S и $SnCl_2$, комплексы Zn — действием р-ров NH_3,

$AgNO_3$, но не $K_4Fe(CN)_6$. Часть III см. РЖХим, 1956, 68102. И. Рысс

35688. **Гексадентатные внутрикомплексные соединения. VIII. Дуайр, Гилл, Дьярфаш, Лайонс** (Sexadentate chelate compounds. VIII. Dwyer Francis P., Gill Naida S., Gyarfas Eleonora C., Lions Francis), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1269—1273 (англ.)

Синтезированы *трис*-салицилиденовое (т. пл. 133°) и *трис*-α-пиридилметиленовое производные 2-аминометил-1,3-диаминопропана (I) и показано, что они ведут себя как гексадентатные лиганды. Получены темно-красные комплексные соединения Co(3+) и Fe(3+) с *трис*-салицилиден-2-аминометил-1,3-диаминопропаном (II). Комплекс Fe(3+) получен взаимодействием р-ров солей Fe(2+) или Fe(3+) и **II** в присутствии CH_3COONa, комплекс Co(3+) — из $(CH_3COO)_2Co$ и **II** при окислении H_2O_2. Расщепить эти комплексы на оптически активные антиподы не удалось. При взаимодействии $FeCl_2$ с р-ром, содержащим пиридин-2-альдегид (III) и I, получена окрашенная в интенсивно-фиолетовый цвет комплексная соль, которая переведена в йодид $[C_2 H_{22}N_6Fe]J_2 \cdot 3H_2O$ и перхлорат $[C_{22}H_{22}N_6Fe](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$. В этих соединениях Fe(2+) с трудом окисляется в Fe(3+). Это соединение тоже не удалось расщепить на оптически активные антиподы. Конденсацией 1,8-диамино-3,6-дитиаоктана с **III** получен 1,8-*бис*-(α-пиридилметиленамино)-3,6-дитиаоктан (IV) (т. пл. 59—60°), который образует комплексные соединения со многими металлами. С солями Fe(2+) получены $[Fe(C_{18}H_{22}N_4S_2)](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и $[Fe(C_{18}H_{22}N_4S_2]J_2 \cdot 2H_2O$. Эти комплексные катионы были расщеплены при помощи *d*-антимонилтартрата на энантиоморфные формы. Осажден устойчивый $[Co(C_{18}H_{22}N_4S_2]J_2 \cdot 2H_2O$ путем добавления NaJ к водно-спирт. р-ру комплексного ацетата Co(2+), полученного обработкой $(CH_3COO)_2Co$ **IV**. Комплексный катион таких солей трудно окисляется. Перхлорат окисляется $Ce(NO_3)_4$ в разб. HNO_3 до неустойчивого $[Co(C_{18}H_{22}N_4S_2)](ClO_4)_3$. Авторы полагают, что в солях Co(2+) IV координируется как пентадентатный лиганд с расположением в виде тетрагональной пирамиды пяти донорных атомов, причем атом N конечного пиридина остается некоординированным. Получены также комплексные соединения Cu(2+) и Ni(2+) с **IV**. Часть VII см. РЖХим, 1955, 11480. А. Аблов

35689. **Комплексы Mn^{54}, U^{233} и Co^{60} с некоторыми органическими кислотами. Ли, Уэстфолл, Линденбаум, Уайт, Шуберт** (Manganese-54, uranium-233 and cobalt-60 complexes of some organic acids. Li Norman C., Westfall William M., Lindenbaum Arthur, White James M., Schubert Jack), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5864—5870 (англ.)

С применением Mn^{54}, U^{233} и Co^{60} в качестве радиоактивных индикаторов, изучено образование комплексов Mn(2+), UO_2^{2+} и Co(2+) с органич. к-тами в водн. р-рах. Ионообменным методом, по распределению металла между катионообменной смолой дауэкс-50 и вероналовым буферным р-ром с pH 7,2—7,3 при т-ре 25° и ионной силе $\mu = 0{,}16$ определены значения констант образования *K* комплексов Mn(2+) с 20 органич. к-тами. Значения lg *K* равны для комплексов с уксусной к-той 0,61, гликолевой 1,06, диэтилбарбитуровой ~0,1, молочной 1,19, щавелевой 2,93, малоновой 2,30, янтарной 1,26, глутаровой 1,13, пимелиновой 1,08, азелаиновой 1,03, цитраконовой 1,77, малеиновой 1,68, фумаровой 0,99, яблочной 2,24, *цис*-аконитовой 2,47, *транс*-аконитовой 2,27, лимонной 3,54, изолимонной 2,55, трикарбаллиловой 1,99, γ-карбоксипимелиновой 1,91. Устойчивость внутрикомплексных соединений Mn(2+) с дикарбоновыми к-тами максимальна при образовании 5- и 6-членных циклов. Комплексообразование UO_2^{2+} и Co(2+) изучено ионообменным методом, а также с помощью экстракции 2-тиофенилтрифторацетоном. Для комплексов 1 : 1 и 1 : 2, образующихся в системе UO_2^{2+} — диоксалат-ион, $K_1 = 2510$ и $K_2 = 360$; в системе UO_2^{2+} — гликолят-ион $K_1 = 600$ и $K_2 = 20$; для комплекса UO_2^{2+} с серином при pH 2,05 $K = 7{,}4 \pm 0{,}2$. Co(2+) образует с анионами органич. к-т комплексы 1 : 1; значения lg *K* при 25° и $\mu = 0{,}16$ равны: с анионом уксусной к-ты 0,91, гликолевой 1,64, малоновой 2,85, лимонной 4,61. Потенциометрич. методом изучено комплексообразование Mn(2+), UO_2^{2+} и Co(2+) с некоторыми органич. к-тами. Полученные этим методом значения *K* совпадают с определенными путями применения радиоизотопов, несмотря на значительно бо́льшие конц-ии ионов металла в р-ре, что доказывает моноядерность комплексов. Определение *K* ионообменным методом предполагает отсутствие адсорбции комплекса на катионообменной смоле. Авторы доказали справедливость этого предположения прямыми опытами с уксусной к-той, меченной тритием и C^{14}. И. Слоним

35690. **Соли салицилиденаминогуанидина (гуанилгидразона салицилового альдегида с металлами). Говорка, Затка** (Kovové soli salicylidenaminoguanidinu (guanylhydrazonu salicylaldehydu). Hovorka Václav, Zátka Vladimír), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 899—910 (чешск.); Collect. Czechosl. Chem. communs, 1958, 23, № 3, 408—421 (нем.; рез. русск.)

Исследовано солеобразование салицилиденаминогуанидина (I) как основания и к-ты. I можно рассматривать как тридентатный внутрикомплексообразующий агент с двумя ацидогруппами (фенольная OH и иминогруппа) и одной циклич. группой (третичный N) или же с одной ацидогруппой (фенольная OH) и двумя циклич. группами (третичный N и имино- или аминогруппа). Из I синтезировали хлорид, нитрат и перхлорат. Водн. р-ры этих солей дают с многочисленными катионами в буферной среде (ацетатной или аммиачной, или же в присутствии винной, лимонной или молочной к-т) по большей части плохорастворимые и окрашенные соли I; аналогичные р-ции протекают также с некоторыми анионами (MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, PO_4^{3-}, VO_3^-, BiJ_4^-, HgJ_4^{2-}, AsO_4^{3-}, молибдат- и вольфраматофосфат-ионы). Получены следующие комплексные соединения ($R-C_8H_9ON_4$) : $RCuNO_3 \cdot 3H_2O$ и RCuCl (из ацетатной среды); $C_8H_8ON_4Cu$ (из аммиачной среды, представляет собой многоядерный полимерный комплекс); R_2M, где M — Cd, Mn(2+), Fe(2+); $R_2Co \cdot H_2O$; $RNiClO_4 \cdot nC_5H_5N$ с $n = 3$ и 1 (из пиридинового р-ра); RNiOH (из нейтр. среды); RPdCl; $R_2VO \cdot 5H_2O \cdot NH_3$ (из аммиачного р-ра); $RFeCl_4$ (из ацетатной среды с применением перхлората I); R_2FeNO_3 (из ацетатной среды с применением нитрата I); $R_2FeCl \cdot H_2O$ и R_2FeCl (из ацетатной среды с применением хлорида I); R_2FeOH (из аммиачной среды с применением перхлората I); $2C_8H_{10}ON_4 \cdot V_2O_5$ и комплекс Al с **I** и винной к-той с отношением компонентов 1 : 1 : 1. В комплексах с отношением **I** : M = 1 координационное число металла равно четырем, а в комплексах с отношением **I** : M = 2 координационное число равно шести. K. Kámen

35691. **Действие сульфид-ионов на растворы комплексных солей металлов в жидком аммиаке. I. Образование сульфидов аммин- и этилендиаминкомплексов металлов в жидком аммиаке. Иноуэ, Такамото** (Inoue Toshi, Takamoto Susumu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 10, 1119—1122 (японск.)

35692. **Спектрофотометрический метод исследования комплексных ионов средней устойчивости. Тру-**

хильо, Торрес (Un metodo espectrofotometrico para el estudio de iones complejos de estabilidad media. Trujillo R., Torres F.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, B53, № 3, 253—255 (исп.; рез. нем.)

Предложенный ранее метод (Yaffe, Voigt, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5043) видоизменен для исследования комплексных ионов средней устойчивости.

Резюме авторов

35693. Применение оксалатно-серебряного электрода для определения констант нестойкости комплексных оксалатов. Птицын Б. В., Текстер Е. Н., Виноградова Л. И., Морачевская М. Д., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2025—2030

Из результатов определения растворимости $Ag_2C_2O_4$ (I) (по β,γ-активности р-ра I, меченного Ag^{110}), вычислены произведения растворимости I при 18° ($4,9 \cdot 10^{-12}$) и 25° ($9,1 \cdot 10^{-12}$) и нормальные потенциалы оксалатно-серебряного электрода (480 *мв* при 18° и 473 *мв* при 25°). Изучена растворимость I в р-рах $K_2C_2O_4$ конц-ией (*c*) 10^{-6} — 1 *M*; аномальный рост растворимости I при $c > 0,1$ *M* объяснен комплексообразованием. По мнению авторов, теория электродов 2-го рода должна быть изменена и эти электроды могут применяться только в определенной области конц-ий анионов.

И. Рысс

35694. Некоторые превращения в растворах гидросульфита натрия. Маршак Е. М., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, 524—525

Изучены превращения, происходящие в р-рах $Na_2S_2O_4$ (I) при различной щелочности и кислотности среды при тщательной изоляции от O_2 воздуха. При 6—9-кратном избытке щелочи р-ция идет количественно по ур-нию $3I + 6NaOH = 5Na_2SO_3 + Na_2S + 3H_2O$. При меньших кол-вах щелочи на этот процесс накладывается р-ция распада I на сульфит и тиосульфат: $2I + 2NaOH = Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_3$ (1). В нейтр. среде идет только р-ция (1), но вместо сульфита образуется бисульфит. В кислой среде, при медленном вливании р-ра I в кипящую 5—6 н. HCl, $H_2S_2O_4$ количественно разлагается по схеме $3H_2S_2O_4 = 5SO_2 + H_2S + 2H_2O$. Автор считает, что превращения в р-рах I объясняются промежуточным образованием сульфоксиловой к-ты: $H_2S_2O_4 = H_2SO_2 + SO_2$; последняя может быть обнаружена, если в р-р добавить формалин. При распаде $H_2S_2O_4$ может образовываться $H_2S_2O_3$ либо $H_2S + SO_2$; по-видимому, распад идет через промежуточную стадию образования HS—OH, которая может, разлагаясь, далее выделять либо атом S, либо атом O. Высказанные представления подтверждаются опытами с ронгалитом (формальдегидсульфоксилатом натрия). При введении р-ра ронгалита в кипящую HCl идет р-ция $3H_2SO_2 = 2SO_2 + H_2S + 2H_2O$, аналогично идет распад и при нагревании щел. р-ра ронгалита. При нагревании кислого р-ра ронгалита ~ 90% H_2SO_2 распадается с образованием S и SO_2, а остальная часть образует тиосульфат.

И. Слоним

35695. Растворимость калия и сплава натрия с калием в некоторых эфирах. Даун, Льюис, Мур, Уилкинсон (The solubility of potassium and sodium — potassium alloy in certain ethers. Down J. L., Lewis J., Moore B., Wilkinson G.), Proc. Chem. Soc., 1957, July, 209—210 (англ.)

Получены устойчивые голубые р-ры K и сплава K с Na в тетрагидрофуране (I), диметиловом эфире диэтиленгликоля, циклич. тетрамере окиси пропилена и диметиловом эфире этиленгликоля (II). Р-ры в I и II имеют полосу поглощения при ~7000 А. Эвтектич. сплав K с Na имеет отрицательный температурный коэф. растворимости. Его электропроводящие р-ры были получены путем взбалтывания при 25° с эфирами в отсутствие кислорода. Растворимость металлов обусловлена не высокими значениями диэлектрич. проницаемости р-рителей и не наличием у них водородных связей; более существенны сольватирующая способность р-рителя по отношению к катионам, а также стерич. факторы. Р-ры сплавов K с Na в II в качестве восстановителя имеют ряд преимуществ перед гранулированным Na, его амальгамами и р-рами в жидком NH_3 и аминах. Были осуществлены р-ции восстановления $TiCl_4$ и BCl_3, быстрое превращение карбонилов Fe и Mn в соли $Fe(CO)_4^{2-}$ и $Mn(CO)_5^-$, некоторые р-ции полимеризации (в частности, изопрена) и т. д.

Ю. Варшавский

35696. Рентгенографическое изучение $Mg(OH)_2$, полученной исходя из CaC_2. Такасима, Фудзимото (Takashima S., Fujimoto T.), Химэдзи когё дайгаку кэнкю хококу, Repts Himeji Techn. Coll., 1957, № 7, 17—22 (японск.; рез. англ.)

Определяя легкость фильтрования и примеси (с помощью рентгенограмм) в $Mg(OH)_2$, полученной по р-ции $CaC_2 + MgCl_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Mg(OH)_2 + CaCl_2$, авторы изучали условия (т-ру и конц-ию) проведения этой р-ции в промышленном масштабе.

Из резюме авторов

35697. Влияние образования зародышей прокаленной $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ на осаждение частиц при гидролизе алюмината натрия. Сато (Sato Taichi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 8, 556—563 (японск.)

35698. Реакции между метиловым спиртом и стеклами, содержащими бор. Портер (Reaction between methanol and boron — containing glasses. Porter Raymond P.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 9, 1260 (англ.)

При длительном хранении сухого CH_3OH (I) в склянках из стекла пирекс I обогащается триметилборатом, причем содержание последнего может достигать 1 мол.%. Добавка воды в кол-ве 4% при хранении I на длительное время обеспечивает отсутствие триметилбората благодаря его быстрому гидролизу.

Л. Обухова

35699. О соединениях циркония. IV. Термическая диссоциация солей Эндемана. V. Сушка цирконилгалогенидов при комнатной температуре. Такаги, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 2, 396—398; № 3, 533—534 (японск.)

Часть III см. РЖХим, 1958, 24427.

35700. Реакции жидких амальгам с газами. III. Реакции с окисью азота. Хон, Гутман, Сова (Über Reaktionen kaltflüssiger Amalgame mit Gasen. III. Umsetzungen mit Stickstoffmonoxyd. Hohn H., Gutmann V., Sova O.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 502—516 (нем.)

Амальгама Na быстро реагирует с сухой NO в вибрационной мельнице, причем количественно образуется NaNO. Жидкие амальгамы Li, K, Mg и Ba образуют с NO соответствующие нитрозиды. С амальгамами Zn и Sn наблюдалось также образование окислов металлов, а в случае амальгам Fe и Ni только образование окислов. Р-ции NO с амальгамами Cd и Hg не протекают. Часть II см. РЖХим, 1955, 26025.

Резюме авторов

35701. О поведении твердых сплавов и тугоплавких металлов в щелочных растворах феррицианида калия. Босс (Über das Verhalten von Hartstoffen und hochschmelzenden Metallen in alkalischen Trikalium-hexacyanoferrat (III)-Lösungen. Booss Hans-Jürgen), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 292, № 4, 232—241 (нем.)

Изучено растворение тугоплавких металлов, карбидов и силицидов в р-ре, содержащем 105 *г/л* $K_3[Fe(CN)_6]$ и 57 *г/л* NaOH. Показано, что Mo и W легко растворяются, процесс происходит по ур-нию $M + 6[Fe(CN)_6]^{3-} +$

$+ 8OH^- = MoO_4^{2-} + 6[Fe(CN)_6]^{4-} + 4H_2O$. Также хорошо растворяются карбиды этих металлов по ур-ниям: $Mo_2C + 14[Fe(CN)_6]^{3-} + 18OH^- = 2MoO_4^{2-} + 14[Fe(CN)_6]^{4-} + 9H_2O + CO$, $WC + 9[Fe(CN)_6]^{3-} + 11OH^- = WO_4^{2-} + 9[Fe(CN)_6]^{4-} + 5{,}5H_2O + {}^1/_2CO + {}^1/_2CO_2$. Чистый углерод (активированный уголь или графит) лишь весьма медленно взаимодействует с р-ром. Растворение с последующим йодометрич. определением кол-ва прореагировавшего феррицианида позволяет количественно определить связанный C в карбидах Mo и W. Силициды Mo и W с трудом растворяются по ур-ниям $MSi_2 + 14[Fe(CN)_6]^{3-} + 24OH^- = MO_4^{2-} + 14[Fe(CN)_6]^{4-} + 2SiO_4^{4-} + 12H_2O$. Металлич. Cr лишь медленно растворяется; при этом идет р-ция $Cr + 3[Fe(CN)_6]^{3-} + 6OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-} + 3[Fe(CN)_6]^{4-}$. На Ta и Cr_3C_2 р-р не действует. Измерены энтальпии взаимодействия: Mo, Mo_2C, W, WC. Значения $\overline{\Delta H}$ равны соответственно —229,2 ± 2,3; —502,0 ± ± 4,6; —248,4 ± 3,3; —318,8 ± 5,1 *ккал/моль*. Измеренные $\overline{\Delta H}$ удовлетворительно совпадают с рассчитанными по ур-ниям р-ций. И. Слоним

См. также: Строение и св-ва молекул и кристаллов 35196, 35197, 35200—35203, 35206, 35223, 35308. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 35442, 35446, 35468. Комплексные соед. 35109, 35113, 35142, 35208, 35450, 36293—36296; 13490Бх. Системы: солевые 35415. Синтез неорг. соед. 36818, 37149

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

35702. **Спектроскопические явления в системе Алголя. Струве** (Spectroscopic phenomena in the system of Algol. Struve Otto), Vistas in Astronomy. Vol. 2. London — New York, 1956, 1371—1375 (англ.)

Спектрограммы Алголя, полученные стодюймовым рефлектором вблизи минимума 9 декабря 1952 г. (разрешение 2,85 A/*мм*), исследованы в области He I 4472 и Mg II 4481. Сравнение с геометрич. картиной середины затмения показывает, что абсорбирующие атомы Mg II концентрируются в области экватора компонента B8 вплоть до широт ±50°. He I, по-видимому, концентрируется в еще более узкой зоне (±30° широты). Исследованы также линии Fe I, Fe II и т. д. Отмечено отсутствие линии Ca II при затмении и наличие только обычных линий спектра звезды B8. А. Чемоданов

35703. **Кратные галактики и радиогалактики. Сообщение 2. Голубые выбросы и спутники эллиптических галактик. Амбарцумян В. А., Шахбазян Р. К.**, Докл. АН АрмССР, 1957, **25, № 4**, 185—192 (рез. арм.)

Сообщение 1 см. РЖАстр, 1957, 6633.

35704. **Орбита и спектр яркого спорадического метеора. Халлиди** (The orbit and spectrum of a bright sporadic meteor. Halliday Ian), J. Roy. Astron. Soc. Canada, 1957, **51, № 5**, 287—297 (англ.)

35705. **Некоторые наблюдения инфракрасного спектра солнца с высотного самолета. Хоутон, Мосс, Сили, Хокинс** (Some observations of the infrared solar spectrum from a high-flying aircraft. Houghton J. T., Moss T. S., Seeley J. S., Hawkins T. D. F.), Nature, 1957, **180, № 4596**, 1187—1188 (англ.)

Кратко изложены результаты съемки ИК-спектра в области 1,8—2,1 μ с помощью спектрометра (разрешающая способность ~ 2 *см*$^{-1}$) на высоте 6096 и 13 716 *м*. С увеличением высоты величина поглощения, соответствующая парам воды (1,9 μ), быстро убывает. Р. Хмельницкий

35706. **Происхождение и возраст метеоритов. Зингер** (The origin and age of meteorites. Singer S. F.), Irish Astron. J., 1957, **4, № 6**, 165—180 (англ.)

35707. **Действие атомных взрывов. Современное увеличение содержания C^{14} в атмосфере, биосфере и в поверхностных водах океанов. Рафтер, Фергюсон** (The atom bomb effect. Recent increase in the ^{14}C content of the atmosphere, biosphere, and surface waters of the oceans. Rafter T. A., Fergusson G. J.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1957, **B38, № 8**, 871—883 (англ.)

Измерение уд. активности C^{14} в южном полушарии с ноября 1954 г. по май 1957 г. показало, что она в атмосфере увеличилась на 6,7% ±0,3%, а в поверхностной воде океана на 2,0% ±0,5%. В той же степени она возрастает в современной биосфере. Увеличение конц-ии C^{14}, наблюдаемое в южном полушарии, обусловлено атомными взрывами, произведенными в основном в северном полушарии, что указывает на быстрый обмен CO_2 атмосферы между полушариями. Время обмена CO_2 атмосферы с поверхностными водами океана оценивается в 20 месяцев. Полная мощность произведенных атомных взрывов, оцененная по возрастанию C^{14}, составляет выше 97 млн. *т* тротила. И. Задорожный

35708. **Успехи советской вулканологии (по современному вулканизму). Набоко С. И.**, Сов. геология, сб. 61, 1957, 65—86

35709. **Будинаж и его значение в петрологии. Судовиков Н. Г.**, Тр. Лабор. геол. докембрия. АН СССР, 1957, вып. 7, 38—73

35710. **Франсвиллит — новый урансодержащий минерал. Бранш, Ропер, Шантре, Моринья, Пуже** (La francevillite, nouveau minéral uranifère. Branche Georges, Ropert Marie-Edith, Chantret Francis, Morignat Bernard, Pouget Robert), C. r. Acad. sci., 1957, **245, № 1**, 89—91 (франц.)

Минерал, обнаруженный в песчанике в р-не Франсвилля (Французская Экваториальная Африка), исследовался с помощью оптич., рентгенографич., термич.-спектрографич. и хим. методов. Одна разновидность содержит P в (I), другая не содержит его (II). Ромбич. кристаллы имеют совершенную спайность по (001). Уд. вес I 4,55, твердость 3. Оптич. данные: двуосный(—); I n_p 1,785, n_m 1,952, n_g 2,002, 2V (выч.) 53 ± 1°, (изм.) 52 ± 1°; II n_p 1,750, n_m 1,910, n_g 1,945, 2V (выч.) 46 ± 2°. Хим. состав 4 обр. (в %): UO_3 55,5; 54,9; 55,0; 55,4; V_2O_5 17,5; 17,6; 17,8; 17,5; BaO 9,8; 10,1; 10,2; 10,3; PbO 7,2; 7,5; 7,5; 7,4; H_2O 8,7; 8,7; 8,7; 8,7; сумма 98,7; 98,8; 99,2; 99,3. Обнаружены примеси: SiO_2 и Al_2O_3 0,2%, Na_2O, MgO и Fe_2O_3 0,1%. Дополнительно с помощью спектрального анализа найдено (в %): K $(4—6)\cdot10^{-2}$, Ca и Sn $(2—4)\cdot10^{-2}$, Mo $(1—2)\cdot10^{-2}$, Ti, Mn и Cu $5\cdot10^{-3}$. Ф-ла $(Ba, Pb)O\cdot2UO_3\cdot V_2O_5\cdot5H_2O$ или $(Ba, Pb)(UO_2)_2(VO_4)_2\cdot5H_2O$; BaO : PbO = 2 : 1. Порошкограммы указывают на сходство минерала с метатюямунитом. Р. Хмельницкий

35711. **Висмутомикролит — новая разновидность микролита. Залашкова Н. Е., Кухарчик М. В.**, Тр. Ин-т минералогии, геохимии и кристал-

лохимии редк. элементов АН СССР, 1957, вып. 1, 77—79

В безымянном пегматитовом месторождении Алтая в тесной ассоциации с лепидолитом обнаружена новая — висмутовая — разновидность микролита (с 3,25% Bi_2O_3). Гнезда лепидолитового замещения в наиболее сильно альбитизированных участках пегматита имеют размеры до 1 *м* в поперечнике и сложены мелкочешуйчатым сиреневым лепидолитом, кварцем и в меньшей степени альбитом с акцессорным висмутомикролитом. Последний встречается также и среди клевеландита, но всегда вблизи выделений лепидолита. Мелкие (до 1,5—2 *см*) его кристаллы темно- и изумрудно-зеленого цвета изредка образуют октаэдрич. формы. Внешне напоминают ганит. Блеск алмазный. В мелких осколках прозрачный. Излом неровный. Спайность отсутствует. Изотропный. Показатель преломления 2,044. Уд. в. 6,426. Результаты хим. анализа (в %): Na_2O 5,27, K_2O 0,08, CaO 8,60, MnO 0,08, Fe_2O_3 0,32, Bi_2O_3 3,25, TR_2O_3 0,18, Al_2O_3 0,45, TiO_2 0,05, Nb_2O_5 0,08, Ta_2O_5 79,72, H_2O^+ 0,60, F 2,00, сумма (с поправкой на F) 99,92. Ф-ла $(Na, Ca, Bi)_2Ta_2O_6$ (F, OH, O). По данным рентгеноструктурного анализа, размер элементарной ячейки составляет 10,62 A, у прокаленного минерала 10,51 A, т. е. значительно выше, чем у обычного микролита. Вхождение Bi в решетку объясняется ограниченным гетеровалентным изоморфизмом (R_i Bi 1,20 A, R_i Ca^{2+} 1,04 A), компенсация которого осуществляется путем замены эквивалентной части OH на O.

Г. Воробьев

35712. Теоретические основы инженерно-геологической классификации пород. Попов И. В., Тр. Лабор. гидрогеол. проблем. АН СССР, 1957, **14,** 197—215

35713. Комплексные способы определения частной водопроницаемости горных пород. Бурлай И. Ф., Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956. Одесса, 1957, 311—314

35714. О происхождении химических элементов. Хаяси, Нисида (Hayashi T., Nishida M.), Кагаку, 1957, 27, № 9, 432—438 (японск.)

35715. Некоторые проблемы геохимии редких элементов. Ониси (Onishi Hiroshi), Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 8, 555—561 (японск.)

35716. Успехи и некоторые очередные задачи теории рудообразования. Смирнов В. И., Сов. геология, № 60, 1957, 87—104

35717. Залежи урановых и ториевых руд в Японии и во всем мире. Муракоси, Кагаку Емиури, 1957, 9, № 2, 37—41 (японск.)

35718. Интерпретация химических анализов глин. Келли (Interpretation of chemical analyses of clays. Kelley W. P.), Bull. Div. Mines. Dept Natur. Resources State Calif., 1955, № 169, 92—94 (англ.)

Предложен метод определения изоморфных отношений в группе монтмориллонита. Данные хим. анализа последовательно пересчитываются в молекулярный, катионный, зарядный эквиваленты; общий заряд относится к 44 (заряды катионов имеют ту же пропорцию), затем определяется кол-во каждого иона (путем деления на валентность). В тетраэдрич. позиции недостаток Si по восьми дополняется Al; оставшийся Al, все Fe и Mg составляют октаэдрич. позицию; остальные катионы составляют межслойную. Присутствие примеси SiO_2, Fe, Al, Mg значительно снижает эффект подсчета изоморфизма. Т. Ионас

35719. Интерпретация химических анализов монтмориллонитов. Остхаус (Interpretation of chemical analyses of montmorillonites. Osthaus Bernard B.), Bull. Div. Mines. Dept. Natur Resources State Calif., 1955, № 169, 95—100 (англ.)

Для проведения интерпретации хим. анализов монтмориллонита (расчет изоморфных отношений) необходимы образцы, свободные от примесей. Для доказательства этого положения были проанализированы 6 образцов из различных штатов США. Монтмориллонит был отделен от примесей последством центрифугирования и седиментации, разделен на фракции от 1600 до 50 *мμ*; проведен подробный хим. анализ фракции 200—70 *мμ*; определена обменная емкость и подсчитано распределение катионов в решетке и ее заряд (см. пред. реф.). Однако оказалось, что во всех образцах присутствуют примеси Si, Al, Fe в различных формах и кол-вах, что значительно меняет результат подсчета. Приведены таблицы, иллюстрирующие этот факт. Т. Ионас

35720. Соотношение между структурой цинковой обманки и содержанием в ней галлия и индия. Риго (Relazioni tra la struttura della blenda e il contenuto in gallio e indio. Rigault G.), Nuovo cimento, 1957, 5, № 3, 579—586 (итал.; рез. англ.) См. РЖХим, 1957, 26533.

35721. Гелий из монацитового песка. Прасад, Камат, Фаридэддин, Сетхна (Helium from monazite sand. Prasad N. S. Krishna, Kamat K. D., Fareeduddin S., Sethna H. N.), Current Sci., 1957, 26, № 8, 247—248 (англ.)

Из индийского монацитового песка (МП), измельченного до зернистости в 300 меш и обработанного 70%-ным р-ром каустич. соды при нагревании до 150° в течение 2 и 4 час., получено He (в *см*^{3}/*г*) МП: 0,76, 0,78. Эти данные близки к кол-ву, полученному (Subbaraman P. R., Krishnaswamy K. R., Current Sci., 1938, 7, 54) при непосредственном нагревании образцов МП (измельченных до 40 и 80 меш) в течение 4 час. при 1000—1100°; 0,85 и 0,903 He *см*^{3}/*г* МП.

Б. Маврицкий

35722. Действие гамма-излучения на физические свойства минералов. Басс (Effects of gamma irradiation on physical properties of minerals. Bass Manuel N.), Amer. Mineralogist., 1957, **42,** № 1-2, 100—104 (англ.)

При облучении флюорита, галита, кварца, эпидота, ортита, мусковита, биотита и лепидолита Co^{60} интенсивностью $1{,}5 \cdot 10^8$ рентген обнаружено изменение окраски флюорита, галита, аметиста, бесцветного и розового кварца. Плотность, коэф. преломления и другие оптич. константы (дополнительно измеренные для лепидолита) не меняются. Ю. Балашов

35723. Проверка возможного хондритового состава земной мантии и распространенность в ней урана, тория и калия. Херли (Test on the possible chondritic composition of the Earth's mantle and its abundance of uranium thorium, and potassium. Hurley Patrick M.), Bull. Geol. Soc. America, 1957, 68, № 3, 379—382 (англ.)

Проведено сравнение состава земной мантии с составом хондритов по кол-ву радиоактивного тепла. По радиевому эквиваленту хондрита Forest City вычислено кол-во тепла, равное 2,37 *эрг/г* в год, которое сравнимо с величиной 2,03 *эрг/г* в год для земной мантии. Это служит подтверждением принятой гипотезы. Общее кол-во U, Th, K составляет (в *г*) соответственно $1{,}0 \cdot 10^{21}$, $3{,}5 \cdot 10^{21}$, K (по Эдвардсу) — $3{,}5 \cdot 10^{24}$.

М. Дьяконова

35724. Геохимические методы разведки месторождений. Покорный (Geochemické methody vyhledávání ložisek. Pokorný Joel), Rudy, 1957, 5, № 11, Práce Výzkumn. ústavů, 6—8 (чешск.)

Рассмотрены различные геохим. методы, применяемые при разведке месторождений, и показана целесообразность применения спектрального анализа при

поисково-разведочных работах на Pb, Zn, Ag, Cu, Mn, Mo, Sb, As, Sn, V, Hg. Т. Леви

35725. **Развитие методики поисков рудных месторождений. Красников В. И.**, Сов. геология, № 60, 1957, 165—179

35726. **Взаимные превращения щелочных полевых шпатов. Синтез микроклина и альбита. Вьяр, Сабатье** (Transformations mutuelles des feldspaths alcalins reproduction du microcline et d l'albite Wyart J., Sabatier G.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, 79, № 10-12, 574—581 (франц.)

Исследованы р-ции ионного обмена между щел. полевыми шпатами и водн. р-рами галогенидов Na и K или расплавами этих солей. Опыты с р-рами проводились в автоклавах при т-ре р-ров NaCl или KCl 400—700° и давл. 310—1400 *бар*. В случае расплавов т-ра NaCl и KCl составляла 900°, а смесей KF + KBr или NaF + NaBr 600°. При изучении рентгенограмм установлено, что в результате обмена щел. ионами происходит превращение Na-полевых шпатов в K- и наоборот. В присутствии воды альбит и анальбит превращаются в адуляр, в отсутствие воды анальбит переходит в адуляр, а альбит — в микроклин. Микроклин и адуляр под воздействием р-ра NaCl превращались в анальбит. В расплаве NaCl и смеси NaBr + + NaF микроклин превращался в альбит, адуляр — в анальбит. Сделан вывод о том, что результаты превращения определяются не т-рой процесса, а присутствием или отсутствием воды, которая способствует переходу низкотемпературной формы $AlSi_3O_8$ в высокотемпературную. С термодинамич. точки зрения вода в этих р-циях может играть роль катализатора. Л. Афанасьева

35727. **Образование осадков сульфидов Mo, W и Re при реакциях в газовой фазе. Лангренoди** (Formation de dépots de sulfures de Mo, W et Re, par action en phase vapeur. Lagrenaudie J.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, 79, № 10-12, 567—573 (франц.)

Проведены опыты по искусств. получению сульфидов Mo, W и Re при взаимодействии S или H_2S с летучими соединениями этих элементов. Наиболее легко р-ция проходит в случае Re. При взаимодействии паров Re_2O_7 или NH_4ReO_4 и H_2S в открытой трубке при т-ре 425° на стенках трубки и на пластинках стекла, кварца, слюды или металла, внесенных в зону р-ции, образуется тонкий слой ReS_2, зеркальный со стороны подложки. Образования заметных кол-в порошкообразного сульфида не наблюдается. Для получения MoS_2 и WS_2 необходима более высокая т-ра вследствие меньшей летучести соединений этих металлов. Р-ция протекает легче при использовании оксигалогенидов. Взаимодействие $WOCl_4$ с H_2S с образованием WS_2 происходит при 750°. Изучение оптич. и фотоэлектрич. свойств полученных осадков ReS_2 и WS_2 обнаруживает большое сходство их с порошкообразными ReS_2 и WS_2 и с искусственным и природным MoS_2. Рентгеновский анализ показал, что полученные осадки являются поликристаллическими. Описанный метод может быть использован для получения $MoSe_2$, $MoTe_2$, WSe_2 и WTe_2. Л. Афанасьева

35728. **Об арсенидах кобальта. Вентрилья** (Sugli arseniuri di cobalto. Ventriglia Ugo), Period. mineral., 1957, 26, № 1, 147—170 (итал.; рез. англ.)

Для объяснения непостоянства хим. состава скуттерудита и шпейсового кобальта была произведена серия опытов по синтезу солей Co и As, сухим термич. путем в вакууме, и перегонке As из скуттерудита. Установлено, что, кроме названных минералов, в природе возможно образование CoAs, Co_2As_3, Co_2As, Co_3As. Повторные хим. анализы и рентгенографич. проверка показали, что эти соединения сохраняют свою структуру в течение продолжительного времени дезарсенизации. Н. Халатова

35729. **Роль вмещающей среды в процессах эндогенного рудообразования. Бетехтин А. Г.**, Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 2, 191—196

При хим. взаимодействии рудоносных р-ров с боковыми породами нарушается хим. равновесие в р-рах, что приводит к выпадению ряда минералов, а также к миграции некоторых элементов в боковые породы. Легче всего с металлоносными р-рами реагируют карбонатные или карбонатсодержащие породы. Взаимодействие р-ров с хим. активными боковыми породами происходит после того, как первые заполнили трещинные полости и пришли в состояние покоя. Большую роль в процессах оруденения играют физ.-мех. свойства пород, а также породы, содержащие углистые и битуминозные в-ва. В близповерхностных условиях в связи с низким внешним давлением и быстрым спадом т-ры р-ров образуются колл. р-ры, что приводит к ухудшению взаимодействия металлоносных р-ров с боковыми породами. Вне связи с вмещающими породами в р-рах совершаются хим. преобразования в зависимости от изменения физ.-хим. факторов равновесия систем, особенно режима компонентов H_2S, CO_2, O_2. Т. Ионас

35730. **Аккумулирование энергии в метамиктных минералах. Кьюрат** (Storage of energy in metamict minerals. Kurath Sheldon F.), Amer. Mineralogist., 1957, 42, № 1-2, 91—99 (англ.)

Энергия, накопленная в результате процессов радиоактивного распада в метамиктных минералах — эллсвортите, фергюсоните, самарските, эвксените и эшинит-приорите — определялась дифференциальным термич. методом при нагревании образцов до 700° в атмосфере азота. Измерялась радиоактивность этих минералов. Используя полученные данные, автор рассчитал время перехода фергюсонита в метамиктное состояние, равное 198 000 лет. Ю. Балашов

35731. **О специфике и основных этапах развития металлогении Центрального Казахстана. Сатпаев К. И.**, Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 3, 3—14

В развитии металлогении Центрального Казахстана выделено 6 возрастных этапов, соответствующих основным геотектонич. этапам геологич. истории. Допалеозойский — ведущие полезные ископаемые (ВПИ) Fe, Ni, асбест; подчиненное значение Ti, Au, Cu; в качестве спутников Sn, W, Co, Cr, монацит, платиноиды. Установлены 4 металлогенич. формации (МФ). Раннекаледонский — ВПИ Cu, Au, медный колчедан, V, барит; подчиненное значение Mo, Fe, Mn, P, B; в качестве спутников Sn, W, Pb, Zn, Ge и др. Установлено 8 МФ. Позднекаледонский — ВПИ Au; подчиненное (но вполне промышленное) значение Cu, Fe, Mn; в качестве спутников Pb, Zn, Sb, Co, As, Sn. Установлено 6 МФ. Ранневарисский — ВПИ Fe, Mn, уголь, алюмосиликаты, промышленное значение имеют Cu, Pb, Zn, Cd, In; в качестве спутников Au, Co, Mo, W, Be. Установлено 8 МФ. Поздневарисский — ВПИ Cu, Pb, Zn, W, Mo, Ba; промышленное значение имеют Fe, Mn, Sn, Cd, Sb, Se, Te, Re, Ge, Sc. Установлено 12 МФ. Киммеро — альпийский — ВПИ Al (бокситы), Fe, уголь, Ti, Ni, Cu; подчиненное значение S, Sn, Mn, Co, P; спутники Ge, Sr, Li. Установлено 12 МФ. Минерально-геохим. состав отдельных МФ значительно дифференцирован в горизонтальном и вертикальном направлениях. Возникают МФ лишь при благоприятном сочетании специфич. факторов, тектоники, магматизма и рудовмещающей среды. Т. Ионас

35732. **Успехи науки в исследовании геологического строения и минеральных богатств Армении.**

Мкртчян С. С., Изв. АН АрмССР, Сер. геол. и геогр. н., 1957, 10, № 4, 3—12

35733. **Тектонические проблемы металлогении Армении. Асланян А. Т.,** Изв. АН АрмССР. Сер. геол. и геогр. н., 1957, 10, № 4, 23—36

35734. **Полезные ископаемые северо-западных районов СССР и участие института Механобр в их освоении. Соловьев П. П.,** [Тр.] Всес. н.-и. и проектн. ин-та механ. обработки полезных ископаемых, 1957, вып. 102, 3—8

35735. **Геологическое, петрографическое и химическое исследование области, расположенной на запад от долины Фириза (адм. обл. Бая Маре). Никита** (Studiul geologic, petrografic şi chimic al regiunii din Vest de valea Firiza regiunea, Baia Mare. Nichita Orest), Bull. Inst. politehn. Iaşi, 1956, 2, № 3-4, 71—87 (рум.; рез. русск., франц.)

Вулканические породы, играющие главную роль в геологич. строении местности, принадлежат к трем вулканич. циклам: 1. Наиболее древние, сильно силицифицированные и каолинизированные кислые породы — от андезитов с кварцем, роговой обманкой и пироксеном до дацитов. Хим. состав (в %): SiO_2 62,32, TiO_2 0,70, Al_2O_3 18,09, Fe_2O_3 1,32, FeO 0,59, CaO 2,98, MgO 0,36, MnO 0,06, Na_2O 3,12, K_2O 6,14, H_2O+ 3,64, H_2O- 0,14, P_2O_5 0,18. Эти породы образуют вулканич. фундамент. 2. Наиболее молодые основные породы, представленные андезитами с авгитом и гиперстеном, андезито-базальтами и оливиновыми базальтами. Хим. состав первой и третьей разности (в %): SiO_2 55,42; 51,02; TiO_2 0,68; 1,08; Al_2O_3 18,51; 19,91; Fe_2O_3 2,30; 2,25; FeO 4,61; 4,52; CaO 8,44; 11,34; MgO 3,01; 5,99; MnO 0,12; 0,14; Na_2O 1,82; 1,84; K_2O 0,90; 0,93; H_2O- 0,16; 0,30; H_2O+ 2,68; 1,02; P_2O_5 0,18; 0,08. Эти породы залегают в виде небольших интрузивных тел и жил. 3. Породы промежуточного состава, представленные андезитами с авгитом, залегающие в виде вулканич. конусов. По возрасту эти также занимают промежуточное положение. В. Юдина

35736. **Реликто-псевдоморфные структуры ультраосновных пород и продуктов их изменения. Меренков Б. Я.,** Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 17, 57—84

35737. **К вопросу о генезисе чарнокитов Побужья на Украине. Пазюк Л. И.,** Научн. ежегодн. Одесск. ун-т, 1956. Одесса, 1957, 318—320

35738. **Кристаллизационная дифференциация в одной из интрузий сибирских траппов. Масайтис В. Л.,** Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2, 290—292

Аламжахская трапповая интрузия, расположенная в бассейне р. Ахтаранды (приток Вилюя), состоит из двух комплексов пород: от троктолитовых и анортозитовых долеритов — внизу, через долерит-пегматиты и щел. габбро со шлирами гранофира до краевых микродолеритов — в верхах интрузии. Намечается две ветви дифференциации — нормальная, от троктолитов до кислых гранофиров, и щелочная, до тешенит-долеритов. Это говорит о наличии двух типов исходных магм: одной — обогащенной летучими компонентами и щелочами, другой — относительно «сухой». В. Кудряшова

35739. **Жильные щелочные базальтоиды из северной окраины Сибирской платформы (Норильский район). Моор Г.,** Докл. АН СССР, 1957, 116, № 3, 478—480

В буровых скважинах, пройденных в южной части Норильского Cu-Ni-месторождения, на глубине 300—525 *м* были обнаружены жильные щел. базальтоиды. По минералогич. составу они близки к альноитоподобным породам, отличаясь от типичных альноитов отсутствием мелилита. Хим. состав (в %): SiO_2 41,52, TiO_2 1,63, Al_2O_3 11,43, Fe_2O_3 2,70, FeO 5,73, MgO 8,64, MnO 0,15, CaO 11,08, Na_2O 0,68, K_2O 4,68, P_2O_5 1,06, H_2O+ 10,21. Сумма 99,79. Предполагается, что эти породы связаны с траппами. В. Кудряшова

35740. **Геологическое положение щелочных жильных пород в жильной серии щелочно-земельных гранитоидов. Гаврилин Р. Д.,** Докл. АН СССР, 1957, 113, № 5, 1111—1114

Изучен Зерендинский массив щел.-зем. гранитоидов (Северный Казахстан), формировавшийся в 3 фазы: гранодиориты и кварцевые диориты — биотитовые диориты — лейкократовые и аляскитовые граниты. С течением времени магма обогащалась SiO_2 и обеднялась FeO, MgO и CaO, а K начинал преобладать над Na. В хим. составе щел. гранит-порфиров суммарное содержание щелочей 8,63% с преобладанием Na_2O (6,28%), во вмещающих их лейкократовых гранитах постоянно преобладает K_2O (от 4,17% до 6,03%). Щел. гранит-порфиры являются наиболее поздними жильными породами данного магматич. тела и образование их, вероятно, обязано процессам дифференциации в теле самой интрузии, когда в конце процесса создаются наиболее благоприятные условия для конц-ии щелочей. Т. Ионас

35741. **Тальк из района города Джетыгары. Петров В. П., Соколова Л. А.,** Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 10, 99—107

Описаны почти мономинеральные тальковые породы на контакте перидотитов Большого Джетыгаринского массива ультраосновных пород и гранит-порфирового штока, прорывающего этот массив. Район расположен в 70 *км* к востоку от ст. Бреды на ж.-д. линии Троицк — Орск (Южный Урал). Минералогич. состав перидотита (по 10 измерениям, в %): оливин 80,62—89,43, ромбич. пироксен (энстатит) 5,62—13,65, моноклинный пироксен (диопсид) до 2,19, хромшпинель 0,07—4,01, магнетит 1,00—4,11; степень серпентинизации 25—50%. Хим. состав талька (в %): SiO_2 59,30, Al_2O_3 1,01, Fe_2O_3 1,00, FeO 2,87, MnO 0,02, MgO 29,45, CaO 0,36, $K_2O + Na_2O$ 0,31, H_2O+ 4,49, H_2O- 0,12, Cr_2O_3 0,15, NiO 0,03, CO_2 0,20, S 0,29, летучие в-ва 0,31, сумма 99,91; TiO_2 не обнаружен. Предполагаемый минералогич. состав примесей (в %): хлорит 5, магнетит и хромит 2, карбонаты $\leqslant 1$, кварц 2. Спектральный анализ показал $n \cdot 10^{-1}$% Ni, $n \cdot 10^{-3}$% Co и Mn, а также средние линии Cu. Получена термич. кривая. Определены оптич. константы. Г. Воробьев

35742. **О зональном строении кварца из гранитных пегматитов блоковой текстуры. Дмитриевский В. С., Буковшина Н. П.,** Тр. Воронежск. ун-та, 1957, 58, 21—34

35743. **Включения сетчатых кварцев в пегматитах Волыни и данные термозвукового анализа. Долгов Ю. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 2, 145—149

35744. **Минералогия скарнов одного из месторождений Кураминского хребта. Моисеева М. И.,** Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1956, вып. 10, 93—106

Месторождение приурочено к среднепалеозойским карбонатным породам. Магматич. образования: диоритовые порфириты, туфы, диабазы и конгломераты среднего карбона. Скарны представлены двумя типами: 1) приконтактовыми зональными телами вокруг интрузий — сначала мономинер. эпидозиты, затем гранатовые, гранатово-пироксеновые, пироксеновые и волластонитовые; 2) небольшими жилообразными и трубчатыми телами в известняках. Описаны следующие минералы, с приведением хим. (в %) и спектральных анализов, основных физ. свойств и оптич. констант: гранаты типа андрадит — гроссуляр (SiO_2 39,46; 35,96; 36,42, 37,92; TiO_2 0,10; 0,01; 0,01; 0,00;

Al_2O_3 5,68; 2,31; 3,31; 1,83; Fe_2O_3 16,93; 28,16; 26,56; 28,40; FeO 2,00; 0,00; 0,00; 0,00; MgO 1,00; 0,61; 0,52; 0,50; MnO 1,03; 0,67; 0,63; 1,33; CaO 29,04; 32,23; 32,40; 29,99; CO_2 4,28; —; —; —; SO_3 —; 0,04; 0,01; 0,00; H_2O 0,10; 0,00; 0,00; 0,00; P_2O_5 0,07; 0,03; 0,03; 0,04; сумма 99,69; 100,02; 99,89; 100,01; в 17 обр. спектральный анализ дополнительно открыл Pb и As до $n \cdot 10^{-1}$, Ti, Zn и Ge до $n \cdot 10^{-2}$, Ni, Cu, Ag и Ga до $n \cdot 10^{-3}$, салит (SiO_2 49,07; TiO_2 0,17; Al_2O_3 4,82; Fe_2O_3 0,05; FeO 10,55; MnO 0,68; MgO 8,14; CaO 24,32; сумма 99,90), мангангеденбергит (SiO_2 48,48; 49,77; TiO_2 0,02; —; Al_2O_3 0,51; 0,29; Fe_2O_3 0,21; 0,56; FeO 19,81; 18,10; MnO 6,58; 5,72; MgO 3,36; 3,66; CaO 20,32; 20,75; сумма 99,29; 98,85; спектральный анализ дополнительно открыл Ti, Cu, Pb, Ag, Zn и Be), волластонит (SiO_2 51,36; TiO_2 0,01; Al_2O_3 0,66; FeO 0,00; MnO 0,02; MgO 2,14; CaO 45,60; сумма 99,79), марганцовистый волластонит (SiO_2 54,80; TiO_2 0,08; Al_2O_3 1,87; FeO 0,53; MnO 5,88; MgO 2,33; CaO 34,60; спектральный анализ дополнительно открыл Zn, Cu, Pb и Ag), эпидот (по данным спектрального анализа, в виде примесей присутствуют V, Cu, Ga, Ni и Co). Г. Воробьев

35745. **К морфологии включений растворов в кристаллах кварца с Памира. Сафронов Г. М.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 2, 155—159

35746. **Морфологические особенности пегматитовых тел Мамско-Чуйского района. Игнатова М. Д.,** Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд. петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 10, 85—91

35747. **Вопросы генезиса полиметаллических месторождений Подкаменной Тунгуски. Погодин Ю. В.,** Сов. геология, 1956, сб. 50, 3—11

Полиметаллическое оруденение образует рудный пояс вдоль Ангаро-Катангской тектонич. зоны и ее ветвей и тяготеет к карбонатным породам. Решающая роль в контроле оруденения принадлежит разломам. Минер. состав руд: галенит, пирит, сфалерит, халькопирит, марказит, халькозин, ковеллин, бравоит; жил: кальцит, доломит, барит; зоны окисления: гидрогётит, гётит, гидрогематит церруссит, англезит, малахит. В рудах констатированы Pb, Cu, Zn, Ba, Sr, Zr, Ca, Ni, Cr, V, Co, Ag, Cd, As, Be, Mo, Bi. Источником металлов являлась трапповая магма при ее дифференциации на глубине. Т-ра образования руд ~100°. Генезис месторождений определяется как гидротермальный, а месторождения — как низкотемпературные, телетермальные. Т. Ионас

35748. **Структура и генезис Игуменовского золоторудного месторождения. Фирсов Л. В.,** Тр. Всес. Магаданск. н.-и. ин-та за 1956 г. Магадан, 1957, 12—14

Месторождение входит в состав Пионерской золоторудной зоны. Оруденение приурочено к трещинам в сводовой части антиклинальной складки, образованной осадочными породами (аргиллитами с прослоями алевролитов) пермского возраста. Большинство жил сложено массивным однородным молочно-белым и серовато-белым кварцем. Минералы месторождения представлены двумя парагенетич. группами: 1) арсенопирит, пирит, альбит и 2) галенит, сфалерит, золото и др. В пострудный период жильный материал подвергся интенсивному катаклазу и воздействию щелочно-карбонатных гидротермальных р-ров, что вызвало перекристаллизацию кварца и золота и отложение в заключительной стадии кальцита, пирита, хлорита и др. Из других гидротермальных образований на месторождении распространены дорудные кварцевые прожилки, не содержащие золота, и пострудные кальцитовые, кальцит-пиритовые и кальцит-цеолитовые прожилки. Содержание Au в рудных телах неравномерное, но устойчивое на глубину. Среднее содержание 12—13 *г/т*. Г. Волков

35749. **Минералогическое и химическое исследование руд из Циблеша. Савенку, Голгоцину, Ботез, Линде, Лука** (Studiul mineralogic şi chimic al minereului de la Tibleş. Savencu Simion, Golgotiu Tiberiu, Botez Cornelia, Linde Julieta, Luca Angela), Bul. Inst. politehn. Iaşi, 1956, 2, № 3-4, 89—100 (рум.; рез. русск., франц.)

Описано гидротермальное, в основном эпитермальное сульфидное оруденение, связанное с андезитовым и диоритовым массивом Циблеш. Отмечены следующие минералы (в порядке выделения): гипогенные — пирит, пирротин, халькопирит, сфалерит, галенит; супергенные — марказит, ковеллин, халькозин, мельниковит. Жильные минералы представлены преимущественно кварцем, реже кальцитом и сидеритом. Приводится хим. состав руды. В. Юдина

35750. **Структура, характер оруденения и методика подсчета запасов Аляскитового месторождения вольфрамита. Петров П. А.,** Тр. Всес. Магаданск. н.-и. ин-та — I М-ва цветн. металлургии СССР, 1957, вып. 21, 23 стр., илл.

35751. **К минералогии титанового оруденения Лантаро-Тайменьской рудной зоны. Комаров Г. И., Чертовских А. В.,** Тр. Всес. Магаданск. н.-и. ин-та — I М-ва цветн. металлургии СССР, 1957, вып. 22, 16 стр., илл.

35752. **К минералогии зоны окисления медно-молибденовых месторождений Армении. Акопян Н. А.,** Изв. АН АрмССР. Сер. геол. и геогр. н., 1957, 10, № 1, 3—25 (рез. арм.)

В зоне окисления четырех месторождений — Каджарана, Акарака, Дастакерта и Анкавана (Мисханы) зарегистрирован 41 минерал, в том числе 20 впервые установлены автором настоящей работы. Для следующих минералов приведены результаты хим. анализов (в %): стильпносидерит (SiO_2 8,08, Fe_2O_3 73,07, CaO 0,07; MgO сл., CuO 1,60, п.п.п. 17,40, сумма 100,22; P_2O_5 и FeO не обнаружены), кальцит (SiO_2 0,28, FeO 0,68, CaO 54,06, MgO 0,05, MnO 1,43, п.п.п. 43,65, сумма 100,15; Fe_2O_3 нет), галлуазит (SiO_2 38,50, Al_2O_3 38,76, CaO 0,95, MgO сл., п.п.п. 21,83, сумма 100,04), феррокупрохалькантит (SiO_2 0,08, CuO 14,8, Fe_2O_3 1,55, FeO 13,65, H_2O- 27,80, H_2O+ 5,45, п.п.п. (без SO_3) 32,13, сумма 96,13), халькантит (SO_3 29,93, CuO 26,28, Fe_2O_3 0,20, CaO 0,8, H_2O 33,32, нерастворимый остаток 6,55, сумма 97,08; MgO нет), фиброферрит (Fe_2O_3 29,80, SO_3 31,32, H_2O 36,76, сумма 97,88), астраханит (SO_3 37,60, MgO 12,50, Na_2O 11,03, H_2O 32,01, Fe_2O_3 2,12, CaO 0,30, K_2O 0,53, нерастворимый остаток 4,01, сумма 100,10), ярозит (Fe_2O_3 39,88, Al_2O_3 1,60, K_2O 0,90, Na_2O 3,72, P_2O_5 0,20, SO_3 26,17, MgO сл., H_2O 11,21, нерастворимый остаток 16,72; MnO и CaO нет). Приведены результаты качеств. спектральных анализов (по 6-балльной шкале) 50 образцов опала, лимонитов, лампадитов, медно-марганцевой смоляной руды, кальцитов, доломита, анкеритов, малахитов, галлуазитов, аллофанов, хризоколл, скородита, фармакосидерита, брошантита, халькантита, фиброферрита, блёдита, ярозитов и повеллитов. Обнаружен 31 элемент, в том числе такие редкие, как Ge (лимониты), Ga (лимониты, галлуазит и ярозит) и Y (медно-марганцевая смоляная руда, малахит, аллофан). Г. Воробьев

35753. **Парагенезис и структура уранинитоносных жил района Сентрал-Сити, графство Гилпин, Колорадо. Симс** (Paragenesis and structure of pitchblendebearing veins, Central City district, Gilpin County, Colorado. Sims Paul K.), Econ. Geol., 1956, 51, № 8, 739—756 (англ.)

Уранинит встречается в сульфидных кварцевых жилах рудного пояса Передового хребта. Вмещающие породы: докембрийский изверженно-метаморфич. комплекс и раннетретичные порфиритовые породы. В жилах преобладают: пирит, сфалерит, галенит и кварц, но содержатся также теннантит, халькопирит, энаргит, флюорит, карбонаты и уранинит. Отмечены 3 стадии минералообразования: 1) урановая, 2) пиритная и 3) цветных металлов. Стадиям 2 и 3 соответствует концентрически зональное расположение руд. Источники U-оруденения находились, по-видимому, на меньшей глубине, чем сульфидные, и связываются с бостонитовой магмой, поскольку бостониты несколько обогащены U и Th. Локализация U определялась направлением и величиной разломов, неоднородностью самих жил, литологией и структурой вмещающих пород. Нет прямых доказательств, что какой-либо тип вмещающих пород был химически более благоприятной средой для отложения U. Ю. Балашов

35754. К происхождению караколита в месторождении «Штейн V» Чили. Зелигер, Бердезинский (Zur Genese des Caracolit in der Lagerstätte «Stein V». Seeliger Erich, Berdesinski Waldemar), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1956, № 2, 25—32 (нем.)

Минерал караколит, впервые описанный Вебски в 1886 г., представляет собой вторичный минерал рудных жил. До последнего времени не была точно установлена его ф-ла, а также не были выяснены условия образования минерала. Авторами проведены исследования по анализу и синтезу караколита. Минерал имеет следующий хим. состав (в %): Pb 51,4, Na 7,05; Cl 5,8; SO_4 30,2; SiO_2 1,32; K 0,26. Синтетически караколит был получен различными способами: из расплава, с помощью р-ций в системах, лишенных щелочей при т-рах от 500 до 80°; при р-циях обмена между осадком и щелочью. Полученный минерал определялся рентгенометрически с помощью дебаеграмм, которые сходны с дебаеграммами апатита. На основании проведенных исследований авторы предлагают следующую ф-лу караколита: $Pb_2Na_3Cl(SO_4)_3$. Авторы отрицают возможность образования караколита при обменных р-циях между осадком и щелочью, так же как и из испаряющихся остаточных р-ров при одновременном влиянии проходящего воздуха. Кристаллы караколита образуются при непосредственной кристаллизации из маточных р-ров особого состава без решающего влияния проходящего воздуха. В. Юдина

35755. О брейслаките. Федерико (Sulla breislakite. Federico Marcella), Period. mineral., 1957, 26, № 1, 191—214 (итал.; рез. англ.)

Брейслакит обнаружен в виде кристаллов размером 0,03 × 2 *мм* от черного до красно-бурого цвета на поверхности лав Везувия (р-н Скала), горы Олибано в Пуццоли и вулкана Лациале в Капанелле. Хим. анализ образцов из Олибано (%): B_2P_3 13,13, SiO_2 2,63, Al_2O_3 2,27, Fe_2O_3 50,17, FeO 22,28, MgO 3,22, MnO 1,44, CaO 1,23, Na_2O 2,20, K_2O 0,55, H_2O (общ.) 1,15, сумма 100,27. На основании рентгеноструктурного анализа брейслакит относят к серии людвигит-пайгеит, в которой он представляет железистый компонент, очень близкий по составу к $4FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot B_2O_3$. Это подтверждается данными синтеза такого соединения с константами решетки: *a* 9,50, *b* 12,40, *c* 3,10 Å. Н. Халатова

35756. Петрохимические особенности эффузивных пород центральной части южного склона Кураминского хребта (бассейн верховьев рек Уткем-су и Карамазар-сай) [Узбекская ССР]. Воловикова И. М., Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд. петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 5, 67—74

Эффузивы приурочены к двум свитам верхнего палеозоя ($C_2 - P_1$) и представлены туфолавами и различными пирокластами. В нижней свите преобладают туфолавы дацитового состава; в верхней — происходило накопление сначала лав состава от кварцевых порфиритов до фельзитов, а затем вновь кварцевых порфиритов. Приведено 37 хим. анализов (новых и по литературным данным). Для всех пород характерно преобладание K_2O над Na_2O, повышенное содержание Al_2O_3, SiO_2 и пониженное содержание CaO по сравнению со средними типами. Является также типичным постоянное присутствие Be, Pb, Cu, Zn и Ba, установленных спектральными анализами. В. Кудряшова

35757. О регрессивном метаморфизме пород кварцито-гнейсовой свиты мамской серии. Лобач-Жученко С. Б., Тр. Лабор. геол. докембрия. АН СССР, 1957, вып. 7, 246—267

35758. К изучению гидрогеологии месторождения графита в Прибугском районе. Розовский Л. Б., Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956. Одесса, 1957, 316

35759. О генезисе кристаллических сланцев территории планшета с. Новый Буг УССР. Пазюк Л. И., Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956. Одесса, 1957, 321—322

35760. К вопросу о метасоматическом замещении кварца карбонатами в железистых кварцитах Старооскольского района КМА. Точилин М. С., Тр. Воронежск. ун-та, 1957, 58, 9—20

Для разбора метасоматич. гипотезы образования карбонатов богатых руд, предложенной И. А. Русиновичем (Сов. геология, 1948, № 28), рассматриваются литературные данные по хим. анализу 54 обр. и результаты микроскопич. исследования 7 обр. руды. Сделан вывод, что эта гипотеза не подтверждается как анализом микроструктур, так и хим. составом руд. Ранее было показано, что эта гипотеза не подтверждается и геологич. данными (РЖГеогр, 1956, 1726). Генезис карбонатов связан главным образом с первично-осадочным процессом. Богатые мартито-сидеритовые руды являются аналогами магнетито-сидеритовых руд, имеющих как первично-осадочное, так и гидротермальное происхождение. Их кажущаяся приуроченность к головам железистых кварцитов в Старооскольском р-не обусловлена тектонич. причиной. Разведанные месторождения богатых мартито-сидеритовых руд этого р-на приурочены к замыканию синклинальной зоны, характеризующей с.-в. полосу КМА, вследствие антиклинального перегиба (поднятия) ее осевой части. От древнего размыва здесь уцелели лишь нижние части рудных тел, залегающие в шарнирах синклинальных структур. Р. Хмельницкий

35761. Результаты минералотермометрических исследований некоторых кристаллов мориона с Волыни. Ермаков Н. П., Калюжный Вл. А., Мязь Н. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та пьезооптич. минеральн. сырья, 1957, 1, № 2, 117—127

35762. Геотермические исследования Криворожского железнорудного бассейна. Дуганов Г. В. (Дослідження геотермії Криворізького залізорудного басейну. Дуганов Г. В.), Геологічний ж., 1957, 17, № 1, 79—83 (укр.)

В северной и центральной частях бассейна до глубины 600 *м* увеличение т-р горных пород близко к линейной зависимости. Величина геотермич. ступени в пределах бассейна составляет для шахт в среднем 60 *м/град*. Глубина зоны постоянных т-р 25 *м*, среднегодовая т-ра воздуха 8,0°. Заметное повышение т-р, обусловленных тектонич. строением бассейна, наблю-

дается в купольных частях антиклинальных структур.

К. Богородицкий

35763. **Процессы образования железорудной формации и залежей богатых руд Криворожского бассейна. Гершойг Ю. Г.,** Изв. АН СССР. Сер геол., 1957, № 10, 25—38

Железисто-кремнистые толщи железорудной формации Криворожья имеют первично-осадочный генезис. Fe осаждалось в докембрийское время из морской воды в виде карбонатов, в условиях тропич. бассейна с ограниченной циркуляцией. Многократное переслаивание железисто-кремнистых и сланцевых пластов — результат ритмич. седиментации коллоидов Fe и Si. Форма осаждения Fe зависит от окислительно-восстановительного потенциала. В нижних горизонтах преобладают восстановительные сидеритовые и окислительно-восстановительные шамозитовые фации, в верхах наряду с ними — окислительная фация гематитовых джеспилитов. Значительное преобразование железорудная формация претерпела под воздействием гидротермального метаморфизма, частью которого является процесс превращения сидерита в магнетит. Миграция Si и рудного материала в щел. р-рах заканчивалась накоплением последнего в виде магнетитовых залежей в благоприятных тектонич. структурах. Последующий щел. метасоматоз приводил к распаду высокожелезистых силикатов и выделению магнетита в одних случаях и образованию рибекита, эгирина, альбита — в других. Вследствие карбонатного метасоматоза выносились нерудные компоненты. Более поздние процессы выветривания привели к окислению железистых пород и формированию залежей саксаганского типа, сложенных мартитовой рудой. И. Липова

35764. **К вопросу о технологической классификации железистых пород Криворожского бассейна. Титлянов А. А., Залата Л. Ф., Бетин Д. И.,** Бюл. научно-техн. информ. Н.-и. горнорудн. ин-т, 1957, № 3, 72—79

35765. **Предварительные данные по минералогии, химическому составу и обогатимости железных руд Колпашевского района. Бабин А. А., Герасимова Д. Г., Кассир А. М.,** Вестн. Зап.-Сиб. геол. упр., 1957, № 1, 49—57

Дана детальная минералогич. и хим. характеристика железорудного горизонта колпашевской свиты Западно-Сибирского бассейна оолитовых железных руд. Свита сложена прибрежно-морскими осадками и относится к верхнему мелу. Главными рудообразующими минералами являются гидрогётит, лептохлориты, сидерит, редко встречаются гидрогематит и магнетит. Второстепенные компоненты руд: кварц, полевые шпаты, турмалин, циркон и другие минералы терригенного происхождения. По составу выделяются следующие разновидности: 1) гидрогётитовые руды с сидерито-лептохлоритовым цементом; 2) гидрогётито-глауконитовые руды с лептохлорито-глауконито-сидеритовым или фосфатным цементом; 3) оолитовые рыхлые руды. В руде присутствует V, очевидно, замещающий Fe. Содержание Fe и Si связано обратной зависимостью. В руде в целом преобладает Fe^{3+}, связанное с гидрогётитом. В значительно меньшей степени представлено Fe^{2+} — форма в составе сидерита, лептохлорита, глауконита. Между содержанием P и Fe существует прямая зависимость. И. Липова

35766. **О структуре и генезисе Гюмушлугского полиметаллического месторождения. Азизбеков Ш. А., Мустафабейли М. А., Малютин Р. С.,** Мэ'рузэлэр. АзэрбССР элмлэр акад., Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 5, 493—497 (рез. азерб.)

Оруденение приурочено к системе разломов, секущих среднедевонские отложения в ядре Яйджинской антиклинали и локализовано главным образом в пачках подсланцевых известняков. Минералогич. состав: галенит (80—85%), сфалерит, редко пирит, халькопирит, аргентит, церуссит, англезит, блеклые руды и ковеллин, халькозин, малахит, лимонит, из нерудных широко представлены кварц, барит, доломит, анкерит и кальцит. Спектральным анализом установлено присутствие Sb, Cu, Ag, Ti, Sn, V, Mg. Месторождение формировалось в сложной и многофазной (сульфидной, галенито-баритовой и галенито-кальцитовой) «непрерывно-прерывистой» обстановке. Приуроченность рудных тел к подсланцевой пачке известняков объясняется избирательным процессом гидротермального метасоматоза в карбонатных породах. Т. Ионас

35767. **Железистые образования массива Бёржёнь. Лендьел** (A börzsönyi vasas képződmények. **Lengyel Endre**), Földt. közlöny, 1957, **87**, № 2, 165—172 (венг.; рез. нем.)

Рассмотрены физ. и хим. условия образования месторождений бурого железняка массива Бёржёнь. Дано описание геологич. строения района, условий залегания и форм проявления руд. Руды образовались за счет эруптивных пород (андезит, дацит). После выделения ряда лимонит-гидрогематит-гётит в ходе последующей дегидратации происходило заполнение трещин и пустот смесью лимонита, гётита, лепидокрокита, гематита и сидерита, с преобладанием лимонита. Важным предварительным условием являлось наличие замкнутого бессточного бассейна типа лагуны, в стоячих водах которого накапливались ионы Fe, при наличии подходящей поглощающей или аккумулирующей породы (песок, андезитовый туф). Одним из благоприятствующих условий является также климат с умеренным кол-вом осадков; обильные осадки могли бы привести к сильному разбавлению вод бассейна и уменьшению содержания Fe в них. Поступление термальных вод ускоряло разложение силикатной части пород, циркуляцию Fe и его накопление вдоль трещин или на поверхности. Накопление руд во всех случаях происходило над водонепроницаемыми горизонтами (глина, плотный андезит). В обогащении руд важная роль принадлежала выветриванию.

Л. Афанасьева

35768. **Растворимость карбоната кальция (кальцита) в растворах $MgSO_4$ при P_{CO_2}, равном атмосферному. Еременко В. Я.,** Гидрохим. материалы, 1955, **25**, 209—216

Экспериментально показано, что увеличение конц-ии $MgSO_4$ от 0,1 н. до насыщ. при 25° и парц. давлении P_{CO_2} = 0,000348 *атм* (воздуха) влияет на равновесные конц-ии ионов. Спад конц-ии ионов Ca^{2+} после достижения максимума в 0,25 н. р-ре $MgSO_4$ обусловлен образованием гипса. Снижение конц-ии HCO_3^- в р-рах выше 4 н. по $MgSO_4$ покрывается возрастанием конц-ий $MgOH^+$ и CO_3^{2-}. Найдено, что растворимость $CaCO_3$ в воде при 25° и P_{CO_2} = 0,000348 *атм* равна 0,54 ммоля на 1 *кг* р-ра. Вычисленная для этих условий растворимость $CaCO_3$ равна 0,52 *ммоль/кг*.

Ю. Трусов

35769. **Особенности распределения железа, марганца, меди и малых элементов в осадочных породах D_{2+3} Приташкентского района. Абрамович Е. Л.,** Докл. АН СССР, 1957, 116, № 3, 439—442

Автор по данным спектрального анализа (не приводя табличного материала) показывает связь содержания указанных элементов с литологией и кол-вом тонкодисперсных частиц в породе. Кол-во Ba, Ti, V и Cr достигает максимума в породах, обогащенных тонким терригенным материалом, и минимума в доломитах, лишенных терригенной примеси; в последних содержание Fe, Mn и Cu, наоборот, возрастает. Автор объясняет это явление переносом Fe, Mn и Cu в растворен-

7*

ной форме при обогащении углекислотой вод девонских морей и атмосферы; перенос и отложение Ba, Ti, V и Cr происходило, по-видимому, в форме механич. взвесей. Sr в основном находится в виде изоморфной примеси кальцита. М. Яншина

35770. **Литология нижнекембрийских отложений северного склона Алданского массива. Зеленов К. К.**, Тр. Геол. ин-та. АН СССР, 1957, вып. 8, 123 стр., илл.

Описаны стратиграфия и литология алданского и ленского ярусов. Воспроизведены история развития нижнекембрийского морского бассейна и условия карбонатообразования. Рассмотрены все характерные битумопроявления. Приведены: 164 хим. карбонатных анализов известняков, доломитов и мергелей, элементарные и групповые анализы битумов, а также многочисленные стратиграфич. колонки, разрезы, карты, таблицы и схемы. Г. Воробьев

35771. **Распределение касситерита в галечниках руч. Майнапаныльхвыгыргын. Петров П. А.**, Тр. Всес. Магаданск. н.-и. ин-та—I М-ва цветн. металлургии СССР, 1957, вып. 20, 14—16

35772. **Обводнение месторождений первичных каолинов. Розовский Л. Б.**, Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956. Одесса, 1957, 317

35773. **Генезис монтмориллонита из Испанского Марокко. II. Гутьеррес-Риос, Мартин-Вивальди, Пино-Васкес** (Genesis de la montmorillonita de Marruecos español. II. Gutiérrez Ríos E., Martin Vivaldi J. L., Pino Vázquez C. del), An edafol. y fisiol. veget., 1957, **16**, № 7—8, 787—798 (исп.; рез. англ.)

Исследованы образцы пород из Испанского Марокко под электронным микроскопом, рентгенографически и термографически. Материнской породой для монтмориллонита считается лейкократовая разновидность дацита. Часть I см. An. edafol. y fisiol. veget., 1949, 8, 537—558. Из резюме автора

35774. **Основные типы доломитов Самарской Луки и их физические свойства. Николаев С. В.**, Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 17, 143—154

35775. **Минералогический состав ледниковых отложений как один из факторов, определяющих генезис некоторых подзолистых, серых лесных, коричнево-серых подзолистых и гумусово-глеевых почв в Мичигане. Бейли, Уайтсайд, Эриксон** (Mineralogical composition of glacial materials as a factor in the morphology and genesis of some podzol, gray wooded, gray — brown podzolic, and humicgley soils in Michigan. Bailey H. H., Whiteside E. P., Erickson A. E.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1957, **21**, № 4, 433—441 (англ.)

Подверглись изучению почвы 39 пунктов штата Мичиган. Установлено, что главную роль в их составе играют кварц и Ca-плагиоклазы, в меньшем кол-ве находятся K-полевой шпат, каолин, иллит, в подчиненном кол-ве Na-плагиоклаз и монтмориллонит. Уменьшение процентного содержания глинистого в-ва в нижних горизонтах почв происходит, вероятно, в связи с процессами вымывания глинистых фракций. Отмечено увеличение мощности нижних горизонтов почвы, за исключением тех мест, где материнская порода содержит $>12\%$ кислого растворимого в-ва; в этих местах отмечены усадка и деформация почв за счет вымывания растворимых частиц. Л. Флерова

35776. **О минеральных некарбонатных составных частях сеномана и турона в Средненемецких меловых мульдах и их распределении. Хейм** (Über die mineralischen, nichtkarbonatischen Bestandteile des Cenoman und Turon der mitteldeutschen Kreidemulden und ihre Verteilung. Heim Dieter), Heidelberg. Beitr. Mineral. und Petrogr., 1957, **5**, № 4, 302—330 (нем.)

Исследовано качеств. и колич. изменение минералогич. состава некарбонатной составной части в 26 пробах известняка из сеномана и турона вестфальских и нижнесаксонских верхнемеловых отложений. После растворения карбонатной части пробы в разб. соляной к-те нерастворимый остаток разделялся по величине зерен на $\geqslant 6$ фракций. Каждая фракция исследовалась отдельно кристаллооптич., рентгенографич. и хим. методами. В отдельных случаях применялся дифференциальный термич. анализ. Установлено, что крупнозернистые фракции состоят в основном из кварца, мусковита, органич. остатков и в меньших кол-вах полевого шпата, глауконита и лимонита. В тонких глинистых фракциях наряду с кварцем присутствует монтмориллонит или каолинит, а часто и оба эти минерала, причем монтмориллонит обычно встречается в значительно бо́льших кол-вах. Л. Афанасьева

35777. **Гидрогеологические условия Боксонских месторождений в Восточном Саяне. Скворцов Г. Г.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та гидрогеол. и инж. геол., 1957, сб. 15, 17—29

Кратко излагаются основные результаты изучения гидрогеологич. и инженерно-геологич. условий Боксонских бокситовых месторождений в Восточном Саяне. Также рассматриваются некоторые методич. вопросы, связанные с исследованиями зоны многолетнемерзлых пород. Наблюдения показали, что в пределах месторождения мощность зоны многолетнемерзлых пород на междуречьях 170—190 *м*, в долинах рек 150—180 *м*. Т-ра пород на глубине 20—25 *м* —2,3°—3,2°. Мощность сезонно протаивающего слоя от 1 до 3 *м*. Установлено наличие надмерзлотных и напорных подмерзлотных подземных вод. Первые приурочены в основном к ледниковым элювиальным и аллювиальным отложениям, вторые — к мощным толщам доломитов и известняков. Хим. состав их HCO_3—Ca, минерализация 160—300 *мг/л*. Динамич. запасы вод незначительны. При разработке верхних горизонтов рудного тела, расположенных выше дна долины р. Боксон, горные выработки будут практически безводны, при разработке нижних горизонтов приток вод ожидаем в кол-ве 100—300 *м³/час*. Поверхностный сток в районе месторождений неравномерен и происходит преимущественно в летнее время. Осенью и зимой многочисленные источники образуют наледи. Приведено 10 анализов хим. состава вод. К. Богородский

35778. **Литологические особенности синих кембрийских глин. Лебедева А. И.**, Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 225, 226—237

Изучены синие кембрийские глины из скважин Поповка и Черская. Хим. анализы показали соответственно (в %): SiO_2 40,4; 43,8; TiO_2 0,86; 0,66; Al_2O_3 19,86; 18,34; Fe_2O_3 4,93; 2,89; FeO 2,95; 2,77; CaO 5,98; 2,84; MgO 3,34; 3,44; Na_2O 2,73; 1,60; K_2O 6,04; 6,72; H_2O(гигр.) 3,00; 4,24; сумма 99,30; 100,58 (для сравнения приведны хим. анализы 5 аналогичных глин из других р-нов). Изучение под электронным микроскопом, термич. анализы и опыты по окрашиванию показали, что в минералогич. отношении глины представлены минералами монтмориллонитового ряда с гидрослюдой и каолином. Монтмориллонит образовался, по-видимому, за счет изменения гидрослюд в процессе длительного диагенеза. Л. Флерова

35779. **Геология и генезис итальянских бентонитовых пород. Кавинато** (Geologia e genesi delle rocce bentonitiche italiane. Cavinato Antonio), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, **23**, № 1—2, 3—10 (итал.)

35780. **Исследование чиатурских марганцевистых песчаников. Кекелидзе М. А., Арсенишвили А. Ю.,** Тр. Ин-та металла и горн. дела. АН ГрузССР, 1957, 8, 53—58

Песчаники развиты в верхнем горизонте марганцевой толщи Чиатурского месторождения. Являясь некондиционными, они в ходе обогатительных работ уходят в хвосты и шламы. Пределы хим. состава по 6 анализам (в %): Mn 11,73—18,03, MnO_2 15,80—25,44, SiO_2 31,00—67,04, Al_2O_3 1,92—6,18, CaO 2,57—15,60, MgO 0,70—2,70, BaO 0,42—1,48, $Na_2O + K_2O$ следы — 0,35, P 0,03—0,29, S 0,03—0,19, CO_2 2,15—15—70. Минералогич. состав: кварц, полевой шпат, плагиоклаз, кальцит и карбонато-глинистый цемент; из рудных минералов — пиролюзит, перекристаллизованные гидроокислы Mn и псиломелан. Уд. вес колеблется от 2,31 до 2,43, об. вес 2,0—2,5, пористость 5,2—16,2%. По физ.-мех. свойствам эти песчаники могут быть использованы для получения силикомарганца марки CuMn 20. В. Кудряшова

35781. **Дистен в осадках мезокайнозоя Северного Кавказа и Предкавказья. Гроссгейм В. А.,** Геол. нефти, 1957, № 12, 28—36

35782. **Спектрохимический анализ почв и биологического материала. Шимп, Коннор, Принс, Бир** (Spectrochemical analysis of soils and biological materials. Shimp N. F., Connor Jane, Prince A. L., Bear F. E.), Soil Sci., 1957, 83, № 1, 51—64 (англ.)

Описаны методы приготовления образцов к анализу и методы колич. определений. Приводятся результаты определения ряда элементов в почвах горизонта B и глинистой фракции $< 2\ \mu$, выделенной из подзолистых почв. В почвах и глинах определены следующие элементы (10^{-4} вес.%): Al 41 800, 182 600; Co 1,5, 6; Cr 47, 157; Cu 8, 83; Fe 20 000, 124 000; Ga 8, 34; Mg 1420, 7000; Mn 38, 180; Ni 11, 59; Pb 22, 81; Sn 4, 19; Ti 1640, 3400; V 39, 185; Zn 66, 220. Г. Волков

35783. **Изучение марганца почв. Хейнце** (Studies on soil manganese. Heintze Signe G.), J. Soil Sci., 1957, 8, № 2, 287—300 (англ.)

Приводятся результаты определения марганца в р-рах различных составов, полученных после обработки ими разных почв. Работа проводилась для изучения форм нахождения марганца в почвах. Mn^{2+} в почвах находятся преимущественно в форме двуокиси или в виде гидратированной окиси марганца. 10—20% всего Mn связано в форме металлорганич. соединений. Mn более высоких валентностей в почвах находится в виде различных металлорганич. соединений. Г. Волков

35784. **Об особенностях почвообразования в низовьях р. Аму-Дарьи. Быкова Н. В.,** Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 31, 186—190

35785. **Развитие почвообразовательного процесса на генетических горизонтах дерново-подзолистой почвы, перемещенных на поверхность. Тарунтаева А. А.,** Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 31, 191—195

35786. **Основные черты условий почвообразования в зоне сухих степей Европейской части СССР. Першина М. Н.,** Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 31, 181—185

35787. **Углекислота почвенного воздуха в каштановых почвах. Першина М. Н., Зенин А. А.,** Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 31, 224—227

35788. **Некоторые данные о динамике окислительно-восстановительного потенциала и закисного железа в почвах Ханты-Мансийской опытной станции. Калашников К. В.,** Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 31, 214—218

35789. **Угленосные провинции и их распространение в СССР. Матвеев А. К.,** Тр. Лабор. геол. угля. АН СССР, 1957, вып. 7, 5—11

35790. **Ресурсы ископаемых углей СССР. Шабаров Н. В., Тыжнов А. В.,** Сов. геология, № 60, 1957, 105—117

35791. **Кинетика термического разложения и структурные превращения ископаемых углей. Касаточкин В. И., Смуткина З. С.,** Докл. АН СССР, 1957, 113, № 6, 1314—1317

35792. **Рыбья чешуя в витрите лежащих под красноцветными отложениями каменноугольных пластов месторождений Штокхейм, Верхняя Франкония, Манебах, Тюрингия. Хёне** (Fischschuppen im Vitrit unterrotliegender Steinkohlenflöze von Stockheim in Oberfranken und Manebach in Thüringen. Hoehne Karl), Geologie, 1957, 6, № 5, 528—540 (нем.)

В пользу аллохтонного характера каменноугольного месторождения Штокхейм говорит установленный автором редкий факт присутствия в витрите рыбьей чешуи, которая подробно описана в статье. Аналогичное открытие сделано Лейтвейном и Рёзлером (РЖХим, 1957, 22733) при изучении каменноугольного месторождения Манебах. На этом основании последнее месторождение также должно быть отнесено к аллохтонному типу. Л. Афанасьева

35793. **О геологическом положении в разрезе среднего отдела докембрия КМА и стратиграфическом значении железистых кварцитов, содержащих магнезиально-железистые амфиболы. Плаксенко Н. А.,** Тр. Воронежск. ун-та, 1957, 58, 79—86

Куммингтонито-магнетитовые кварциты, характеризующиеся тесной ассоциацией с определенными пластами метаморфизованных пелитоморфных терригенных осадков, могут рассматриваться как стратиграфич. горизонты, так как они сами являются продуктами метаморфизации осадков определенной первичной силикатной фации. В. Кудряшова

35794. **К вопросу о процессе образования и структуре органической массы ископаемых гумусовых углей. Григорьев М. Ю.,** Сб. тр. научн. конференции. Вып. I. Кемерово, 1957, 79—91

Автор доказывает несостоятельность «лигнинной теории» Ф. Фишера, а также предположения, что углеобразующим материалом является скопление углеводов и лигнина. По современным представлениям органич. масса ископаемых углей средней и высокой степени метаморфизма состоит из высокомолекулярных соединений, главным образом конденсированных систем циклов ароматич. характера. Наряду с ними существенное значение имеют и линейные образования в виде связующих мостиков, периферийных цепей и т. д. Хим. сущность процесса в основном заключается в процессах дальнейшей поликонденсации высокомолекулярных соединений. В связи с этим органич. массу угля следует рассматривать только как систему высокомолекулярных поликонденсатов (макромолекул), крайне разнообразных как по мол. весу, так и по строению и составу. Рассмотрена роль витренизированных и фюзенизированных компонентов и исходный материал для их образования. Высказано несогласие с положениями Херста (Hirst W., The ultra-fine structure of coals and cokes, 1944, 35). М. Пасманик

35795. **Главнейшие итоги и перспективы развития отечественной геологии в области поисков и разведки месторождений нефти и газа. Бакиров А. А.,** Сов. геология, № 60, 1957, 118—142

35796. **Закономерности изменения свойств нефтей месторождений платформы (на примере месторож-**

дений Куйбышевской области). Аширов К. Б., Сов. геология, сб. 59, 1957, 170—184

Установлена зависимость степени разрушенности нефтей от минерализации пластовых вод (ПВ). С наиболее опресненными ПВ связаны наиболее разрушенные, осмоленные нефти. При равной минерализации ПВ лучше сохраняются от разрушения крупные залежи, в которых на единицу площади водонефтяного контакта приходится больший объем нефти. Отмечена общая закономерность уменьшения степени разрушенности нефтей с глубиной и связанное с этим уменьшение их уд. веса и смолистости. Сделано предположение, что основная роль в разрушении нефтей принадлежит пластовым микроорганизмам. Разрушение начинается с легких фракций метановой группы углеводородов, в результате чего в нефти увеличивается доля ароматич. и нафтеновых углеводородов. При разрушении нефтей происходит накапливание в них геохим. устойчивых соединений ванадия, никеля и порфиринов, а также кокса и азота. На основании проделанной исследовательской работы сделан вывод, что нефти палеозоя Русской платформы имеют генетич. общность, а наблюдаемые различия в их составе объясняются различной степенью их геохим. разрушенности. Приведены краткие анализы вод и нефтей.
А. Фихман

35797. **Основные итоги по исследованию микрофлоры нефтяных месторождений. Кузнецов С. И.,** Микробиология, 1957, 26, № 6, 651—658

35798. **Химический состав дождей района г. Харькова. Денисов П. В., Бугаев А. Л.** (Хімічний склад дощів району м. Харкова. Денисов П. В., Бугайов А. Л.), Доповіді АН УРСР, 1957, № 2, 161—164 (укр.; рез. русск., англ.)

Приводятся хим. анализы всех дождей (37 образцов), выпавших с 1 апреля 1954 г. до 1 апреля 1955 г. близ г. Харькова. Осадки собирались в спец. сосуд из поливинилхлорида, общей площадью 4 $м^2$. Одновременно велись сопутствующие метеорологич. наблюдения. Общая минерализация (в *мг/л*) колебалась от 21,48 до 72,52, в среднем ~41,95. В большинстве случаев наблюдалось содержание $SO_4^{2-} > HCO_3^- > Cl^-$. Во время грозовых дождей отмечалось преобладание Cl^- над HCO_3^-. Среди катионов по содержанию всегда преобладал Ca^{2+}; зимой Mg^{2+} превышал Na^+. Содержание (в *мг/л*): растворенный O_2 9—12, свободный CO_2 0,98—7,5; pH < 7 и иногда даже 4,84. В малых кол-вах обнаружены NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-, Fe и органич. в-ва. Состав и содержание солей в дождевых водах зависит от т-ры воздуха, силы и направления ветра, продолжительности и частоты осадков и от грозовых явлений.
А. Малахов

35799. **Происхождение радиоактивных вод. Михолич** (Genesis of radioactive waters. Miholić S.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1957, 3, № 3, 77—78 (англ.)

Радиоактивность (РА) вод зависит от дебита источника и в дождливые годы выше, чем в сухие. Пример: РА источника в Боснии в сентябре сухого 1954 г. составляла 4,323 *мμ кюри/л* при дебите 0,04 *л/сек*, в сентябре дождливого 1955 г. 4,920 *мμ кюри/л* при дебите 0,05 *л/сек*. Зависимость РА от геологич. возраста пород, из которых выходят источники, подтверждена рядом исследований, проведенных в 1952—1956 гг. в Хорватии, Славении, Боснии, Западной Македонии. Тектонич. нарушения, из которых выходит большое кол-во источников, пересекают палеозойские (карбон и пермь), триасовые, олигоценовые отложения. Заметна РА лишь источников, выходящих из карбона (3,005—16,58 *мμ кюри/л*). Воды из олигоценовых слоев практически нерадиоактивны. Кроме первичной РА, иногда обнаруживается вторичная: когда воды, содержащие U, теряют его в своих отложениях и идут далее, обогащенные Rn. Это возможно, если отложения образуются в окислительной обстановке из слабощел. вод (известковые туфы), из слабокислых вод (охристые отложения) или в восстановительной обстановке в присутствии H_2S. Примеры: в Боснии источник из меловых отложений при образовании туфа теряет Ca (5,5—0,6 *мг/л*), Fe (5,6—0,6 *мг/л*), РА его увеличивается от 2,530 до 18,38 *мμ кюри/л*; источник, вытекающий из карбоновых отложений, с содержанием Fe^{2+} 1369 *мг/л* при pH ~ 3 и РА 2,104 *мμ кюри/л* образует обильные охристые отложения. Источник, вытекающий из этих отложений, имеет pH ~5, содержит Fe^{2+} 123,2 *мг/л*, РА 7,02 *мμ кюри/л*. Примерами вторичной РА в присутствии H_2S служат источники в Хорватии (РА 189,1—259,8 *мμ кюри/л*).
Т. Попова

35800. **Гидрохимическая характеристика поверхностных вод бассейна Яломица. Ангел, Строич** (Caracterizare hidrochimică a apelor de suprafaţă din bazinul Ialomiţa. Anghel Victor, Stroici Ruth), Meteorol. şi hidrol., 1957, 2, № 2, 30—38 (рум.)

Приведены таблицы, графики, указывающие на связь между расходом воды и ее минерализацией.
М. Яншина

35801. **Содержание урана в поверхностных водах Венгрии. I. Постановка метода исследования урана; успехи исследований в восточной части Венгрии. Алмашши, Дежё, Ковач, Штрауб** (Magyarország természetes vizeinek urántartalma. I. Módszer beállítása az uránvizsgálatokhoz; vizsgálati eredmények az ország keleti részéből. Almássy Gyula, Dezső István, Kovács Edit, Straub János), Hidrol. közlöny, 1957, 37, № 2, 162—165 (венг.; рез. англ.)

Содержание U в пробах воды определялось флуорометрич. методом из экстракций с дибутилфосфатом. По данным 150 проб установлено, что кол-во U (γ/л) в отдельных пробах достигает 15—20, редко 40—60; в большинстве р-нов содержание U колеблется от 1,0 до 10.
Л. Флерова

35802. **Химические исследования речных вод — связь между концентрациями компонентов и расходом. Гото** (Goto Tatsuo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1241—1246 (японск.)

Приведены краткие хим. анализы речной воды в разные сезоны и ее расход за эти дни и дана графич. обработка этих данных.
М. Яншина

35803. **Качество поверхностных вод США. 1952. Части 5, 6. Бассейны Гудзонова залива и Верхней Миссисипи и бассейн р. Миссури. Части 7, 8. Бассейн Нижней Миссисипи и западная часть залива Мексиканского бассейна. Лав** (Quality of surface waters of the United States 1952. Parts 5—6. Hudson Bay and upper Mississippi river basins, and Missouri river basin. Parts 7—8. Lower Mississippi river basin and Western gulf of Mexico basins. Love S. K. Geol. Surv. Water Supply Paper, 1957, № 1251, X, 478 pp., ill.; 1956, № 1252, IX, 486 pp., ill.) (англ.)

5, 6. Приводятся данные хим. анализов воды, кол-ва взвешенных в-в и т-ры поверхностных вод с 1 октября 1951 г. по 30 сентября 1952 г., сопровождаемые сведениями по местоположению станций, водосборной площади, периоду взятия проб и крайними значениями по некоторым анализам. Данные расположены по речным бассейнам, причем станции притоков помещены между теми станциями принимающей реки, между которыми приток впадает. На 64 постоянных станциях на 64 реках брались пробы воды и измерялась т-ра ежедневно, в других пунктах наблюдения велись реже; взвешенные в-ва определялись на 80 станциях;

в-ва, влекомые по дну, в 16 пунктах. В. Коншин

7, 8. Приведены в таблицах результаты режимных наблюдений за хим. составом воды из многих рек и озер указанной территории. Определялись т-ра, взвешенные в-ва, SiO_2, Al, Mg, Fe, Ca, Mn, Na и K, CO_3 и HCO_3, SO_4, Cl, F, NO_3, B, $O_{2(раств)}$, H, потребление кислорода. Части 1—4 см. РЖХим, 1958, 24655. М. Яншина

35804. **Планктон и бентос водоемов поймы Волги, заливаемых Куйбышевским водохранилищем в пределах ТАССР. Курбангалиева Х. М.,** Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 6, 187 стр., илл.

35805. **Процессы нитрификации в воде и грунтах оз. Севан. Гамбарян М. Е.,** Докл. АН АрмССР, 1957, 25, № 1, 37—41 (рез. арм.)

Приведен видовой состав нитрифицирующих бактерий (НБ) в воде и грунтах оз. Севан. Кол-во НБ в воде — 10 клеток в 1 *мл*, в донных отложениях 100 клеток в 1 *г* сухого грунта. Из-за такого малого кол-ва НБ биохим. процессы окисления аммиачных и азотистых соединений развиты слабо. Это является причиной бедности вод оз. Севан минер. азотом. О. Шишкина

35806. **Химический анализ в экологии на примере озер «Озерного района» в Англии. 3. Фаунистические различия. Макан** (Chemical analysis and ecology illustrated from Lake District tarns and lakes. 3. Faunistic differences. Macan T. T.), Proc. Linnean Soc. London, 1957, 167, № 2, 172—175 (англ.)

Исследовалось распространение Corixidae и Mollusca в озерах в связи с хим. составом вод последних. Несомненная, но очень общая зависимость существует только между распространением некоторых видов моллюсков и содержанием Ca. Для других ионов и для общей минерализации такой связи с распространением видов этих животных не найдено. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 17480. В. Коншин

35807. **Гидрохимическая характеристика поверхностных рассолов озера Эльтон. Васильев Г. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та галургии, 1956, вып. 32, 34—48

Поверхностная рапа (ПР) оз. Эльтон — водн. р-р солей $MgCl_2$, NaCl и $MgSO_4$, остальные соли находятся относительно в небольших кол-вах. Коэф. метаморфизации $MgSO_4 : MgCl_2 > 0$ в ПР сохраняется в течение года. Уровень колеблется, так как находится в функциональной зависимости от кол-ва выпадающих осадков, поверхностного и подземного стока и интенсивности испарения; период последнего длится с апреля по ноябрь. В зимне-весеннее время ПР распространяется по всей площади озера, летом уровень и площадь распространения рапы понижаются. Уровень испытывает и внутривековые колебания. Хим. состав ПР в годовом цикле подвержен сильным изменениям, а также в отдельные годы (сухие и влажные), напр. в сентябре 1949 г., сумма солей была равна 37,2%, в феврале 1950 г. 15,0%. К. Богородицкий

35808. **О некоторых нерешенных вопросах классификации подземных вод. Толстой М. П.,** Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 31, 379—382

35809. **Роль отдельных источников питания в формировании аллювиальных вод. Розовский Л. Б.,** Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956. Одесса, 1957, 315—316

35810. **Формирование солевого состава вод ПК свиты. Мехтиев Ш. Ф.,** Геол. нефти, 1957, № 6, 58—60

При изучении вопросов формирования солевого состава вод подкирмакинской свиты (ПС) установлено, что минерализация (М) вод повышается в местах выклинивания ПС и соприкосновения вод с подстилающими засоленными понтийскими глинами. Данные анализов на примере района Ясамальской долины (*мг/экв*): М 40—130, SO_4^{2-} 3—13, Ca^{2+} 1,0—5,8, Mg^{2+} 2,0—9,0. Содержание HCO_3^- в этих районах резко уменьшается (2,5—5,0). Вниз по падению пластов уменьшается М до 35—55 и содержание (в *мг/экв*) ряда компонентов (кроме HCO_3^-): SO_4^{2-} 0,1—0,5, Ca^{2+} 0,1—0,3, Mg^{2+} 0,1—0,3, HCO_3^- 7—12. Уменьшение М по падению пластов ПС связано с повышенной мощностью пластов и активностью вод. Формирование химизма вод происходило, вероятно, под воздействием инфильтрации морских вод в местах выхода свиты на поверхность в недалеком геологич. прошлом. Л. Флерова

35811. **Новые термоминеральные артезианские источники города Рошфор [департамент Приморская Шаранта]. Дюбарри, Гастаньу, Вертен, Мешен** (La nouvelle source artésienne thermo-minérale de Rochefort-sur-Mer. Dubarry J. Jacques, Castagnou Raymond, Bertin Georges, Mechain Michel), Presse therm. et climat., 1955, 92, № 3—4, 77—79 (франц.)

Пробуренная вновь скважина в Рошефоре глубиной 858 *м* дала воду с дебитом 242 $м^3$ в сутки, т-рой 41,4° и следующим составом (в *мг/л*): Ca 595,0, NH_4 1,7, Mg 113,2, Fe 0, Mn 42, Na 1,072, K 58, P_2O_5 1,6, Cl 505,4, SO_4 3,33, NO_2 0,008, NO_3 0, SiO_2 14, As 2,5, B 12, J 0,2, щелочность (в $CaCO_3$) 175, окисляемость в щел. среде 0,38, сухой остаток 6102, pH 7,2, радиоактивность 0,54 *мμ кюри*. Спектрально отмечены в воде Li, Cu, Al. Скважина прошла отложения триаса и юры на кристаллич. фундаменте, усложненные глубокими грабенами. М. Яншина

35812. **Некоторые данные по гидрохимии трещинных вод Центрального Казахстана. Посохов Е. В.,** Гидрохим. материалы, 1957, 26, 177—189

Приведены анализы вод из гранитных массивов и эффузивных пород Балхаш-Сарысу-Нуринского водораздела и интрузивных массивов Кокчетавского р-на. Воды слабо минерализованы (до 500 *мг/л*), гидрокарбонатные, кальциевые и натриевые, но встречены и хлоридно-натриево-кальциевые. В отложениях девона и карбона минерализация вод разнообразна в основном в зависимости от скорости водообмена. М. Яншина

35813. **О гидрохимических аномалиях на территории Волго-Уральской области. Кротова В. А.** В сб.: Геол. и геохимия, 1 (7). Л., Гостоптехиздат, 1957, 203—212

Отмечено, что в пределах Волго-Уральской области имеют широкое распространение гидрохим. аномалии (ГА), свидетельствующие о наличии восходящего движения подземных вод в толщах палеозоя и внутренней разгрузки вод глубоко залегающих горизонтов в горизонты, залегающие гипсометрически выше. ГА выражаются в увеличении содержания Ca и Mg, а особенно Br. Все зафиксированные аномалии связаны с нефтеносными структурами. Рекомендуют введение бромного показателя, характеризующего отношение содержания Br к глубине его залегания. Даны средние значения этого показателя: для перми ~0,2—0,3, для карбона ~0,4—0,5. Величины выше этих значений характеризуют аномальные воды для данного горизонта, т. е. поступающие из нижележащих водоносных горизонтов; ниже указанных пределов указывают на открытость структур. Для удобства выражения полученное отношение умножают на 100. А. Фихман

35814. **Об основных типах подземных вод юго-западной окраины Русской платформы. Гонсовская-Голева Г. А.,** Доповіді та повідомлення. Львівськ. ун-т, 1957, вип. 7, ч. 3, 172—177

Район исследования в гидрогеологич. отношении представляет артезианский склон (АС), сложенный меловыми и третичными породами, областью питания (ОП) являются районы Ю.-З. Волыно-Подольской воз-

вышенности. Выделены 4 типа вод. 1. Пресные гидрокарбонатно-кальциево-магниевые воды, приурочены к миоценовым известнякам и песчаникам: т-ра 10—13°; pH 7,0—7,2; минерализация (М) 0,4—0,8 *г/л*. 2. При удалении от ОП установлено замещение их минер. H_2S-водами: т-ра 8,2—11,6°; pH 7,0; М 1,5—2,5 *г/л*, H_2S 185,0 (*мг/л*). Эти воды приурочены к наиболее погруженной части АС, к верхнетортонским загипсованным породам. 3. К глинистым отложениям сармата приурочены гидрокарбонатно-натриевые воды: т-ра 8,5—9,0°; pH 7,2—7,4; М 0,5—2,0 *г/л*; H_2S 1,0—2,0 *мг/л*, CO_2 30—50 *мг/л*. На образование этого типа вод оказывает влияние сильная известковистость пород сармата. 4. Хлоридно-натриевые воды с повышенной М (до 3—4 *г/л*) приурочены к песчаникам и мергелям мелового возраста: т-ра 8,9—9,0°; pH 7,4. Л. Флерова

35815. Геохимическое исследование горячих источников Бэппу. V. Радиоактивные элементы в горячих источниках Бэппу. Кога, Нодзаки, Каваками (Koga Akito, Nozaki Hidetosi, Kawakami Hiroyasu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 642—646 (японск.)

Исследовано распределение Rn и Ra в 50 источниках из группы Бэппу, а также определено содержание Ra в отложениях 11 источников. Радиоактивность оказалась незначительной — максимальная по Rn $5{,}21 \cdot 10^{-10}$ *кюри/л*, по Ra $6{,}47 \cdot 10^{-12}$ *г/л*. Наибольшее содержание радона и радия отмечено в кислых источниках. Максим. содержание Ra в отложениях $10{,}67 \cdot 10^{-12}$ *г/г*. Между содержанием Ra в воде источников и в отложениях не обнаружено прямой связи. В одном и том же источнике Ra концентрируется в отложениях более темного цвета (содержащих Fe, Mn) и почти отсутствует в светлых отложениях. В источниках Умидзигоку и Тиноикэ-дзигоку несмотря на близкий хим. состав воды зависимость между содержанием Ra в воде и отложениях оказалась противоположной — в Умино-дзигоку соответственно $0{,}25 \cdot 10^{-12}$ *г/л* и $10{,}67 \cdot 10^{-12}$ *г/г*, в Тиноикэ-дзигоку $6{,}47 \cdot 10^{-12}$ *г/л* и $0{,}98 \cdot 10^{-12}$ *г/г*. Подобное явление, по-видимому, связано с различием свойств отложений, адсорбирующих радий. Часть II см. РЖХим, 1957, 65968. Л. Левин

35816. Исследования содержания C^{14} в жестких подземных водах. Мюнник (Messungen des C^{14}-Gehaltes von hartem Grundwasser. Münnich K. O.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 2, 32—33 (нем.)

Производились измерения содержания C^{14} в подземных водах (ПВ) и по нему определялось кол-во С биогенного происхождения. При образовании гидрокарбонатов С поступает в ПВ из $CaCO_3$ (известняка), который не должен содержать C^{14} (так как $T_{1/2}$ C^{14} = 5568 лет), и из CO_2 почвенного воздуха биогенного происхождения, содержащего C^{14}. ПВ ряда скважин района Гельдейберга содержат биогенного С 73,5—87% вместо ожидаемых по расчету 60%. Избыток биогенного С, а вместе с ним и C^{14} в ПВ, автор объясняет изотопич. обменом С между ПВ и почвенной CO_2, содержащей 100% биогенного С. Кроме того, из ПВ в зависимости от условий может выпадать $CaCO_3$, уже содержащий биогенный С (следовательно и C^{14}), который в дальнейшем при избытке CO_2 снова переходит в ПВ, тем самым повышая содержание C^{14} в воде. Л. Матвеева

35817. Шаамбары и Кызыл-Тумшук — новые минеральные воды Таджикистана. Бедер Б. А., Чуршина Н. М., Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1957, вып. 11, 97—101

В геолого-структурном отношении Шаамбары представляют большую антиклинальную складку широтного простирания на южном склоне Гиссарского хребта, сложенного с поверхности мощной толщей песчано-глинистых пород неогена (красноцветы мощностью 1400 *м*). Здесь вскрыты 2 горизонта минер. вод. 1. В средней части II свиты красноцветов найдены теплые (28°) самоизливающиеся сульфатно-хлоридно-натриевые, слегка радиоактивные, слабогазирующие N воды с минерализацией (М) 3,6 *г/л*; содержание (в *г/л*): Br 0,016; B_2O_3 0,004. 2. В низах I свиты — термальные (41,5°) сульфатно-хлоридно-натриевые воды с пониженной радиоактивностью, но сильногазирующие (в основном N) с М 11,4; содержание Br 0,006; B_2O_3 0,021; J 0,0002, содержат также SiO_2, Mn и другие микроэлементы. Воды Кызыл-Тумшука встречены на асимметричной антиклинальной складке, сложенной с поверхности породами кулябской свиты (древнечетвертичные пески и галечники, переслаивающиеся с песчаными глинами). Самоизливающаяся теплая (31,5°) вода алайского яруса палеогена содержит (в *г/л*): H_2S до 0,150; J 0,017; Br 0,028; B_2O_3 0,127; М 29,0, обладает небольшой радиоактивностью. Вода бухарского яруса палеогена содержит (в *г/л*): H_2S 0,09—0,10; J 0,019; Br 0,268; B_2O_3 0,047; М 103,0. Сероводородные воды хлоридно-натриевого типа вскрыты также в районе нефтепромысла КИМ. Л. Матвеева

35818. Физико-химическая характеристика минеральных вод источников района с. Соймы Закарпатской области. Носан (Фізико-хімічна характеристика мінеральних вод джерел району с. Сойми, Закарпатської області. Носан В. М.), Доповіді та повідомлення. Львівськ. держ. пед. ін-т, 1957, вип. 2, 31—32 (укр.)

В 1955 г. проводилось изучение физ.-хим. особенностей воды трех источников р-на с. Соймы, используемой только местным населением, высоко оценивающим ее лечебные свойства. Вода этих источников хлоридно-гидрокарбонатно-натриево-кальциевая, углекислая и содержит > 800 *мг/л* своб. CO_2, минерализация 7,6 *г/л*, pH 6,8. В воде источника № 1 содержится (в экв. %); Na^+ 66,6, Ca^{2+} 28,7, Cl^- 52,2 и HCO_3^- 47,7. Источники № 2 и № 3 аналогичного состава. Содержание K и SO_4 не превышает 0,2 экв. %, а Mn 0,1 экв. %. А. Малахов

35819. Распространение минеральных вод в связи с геологическим строением Щавницы (Карпаты). Биркенмайер (Występowanie wód mineralnych na tle budowy geologicznej Szczawnicy. Birkenmajer Krzysztof), Przegl. geol., 1956, 4, № 11, 499—502 (польск.)

Зона минер. вод (МВ) Щавницы связана с андезитами (I), носящими признаки карбонатизации. В неизмененных I не обнаружено МВ. Карбонатизация I вызывается действием водн. р-ров, содержащих CO_2. Большое кол-во измененного I, не имеющего МВ, как в Ярмите, свидетельствует о давности процессов и прекратившейся активности CO_2. Выходы МВ находятся на контакте I и флиша, как напр. источник Юзефина и др. CO_2, насыщающая грунтовые воды I, направляется к поверхности по линии контактов пород с наименьшим сопротивлением сланцев и песчаников. Автор предполагает, что CO_2 Щавницы является результатом деятельности углекислых фумарол (мофетов). Выделяющийся газ стремится к поверхности через I, растворяясь при этом в грунтовых водах, и образует гидрокарбонаты, которые агрессивно действуют на I, разлагает плагиоклазы и амфиболы, обогащая воду ионами Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+ и частично Na^+ и Fe^{2+}, а также кремнекислотой. Нерастворимые соединения Al_2O_3 остаются в I. Происхождение ионов Cl, Br, J, Ba, Sr, Si объясняется выщелачиванием морских отложений и рассматривается, как остатки соленых вод первоначального морского бассейна. Ионы SO_4^{2-} и Fe^{2+} образуются в результате разложения

FeS_2, который находится в сланцах и песчаниках, граничащих с I, а иногда в самом I. Хим. анализов не приведено. Ч. Кроль

35820. **Распространение микроэлементов в минеральных водах Моравии. Зыка** (Rozšíření stopových prvků v mineralisovaných vodách Moravy. Zýka Václav), Rudy, 1957, **5**, № 11, Práce Výzkumn. ústavů, 1—6 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Изучены минер. воды Моравии и Словакии и показано, что большинство изученных вод по своему минер. составу относится к группе кальциевых и натриевых вод гидрокарбонатного класса. Спектрально определено содержание микроэлементов Bi, Ag, Pb, Cu, Zn и Fe, характерных для рудных месторождений. Т. Леви

35821. **Химический состав жидкой фазы Ахтальской и Кумисской лечебных грязей. Чилингаришвили Т. И.,** Тр. Груз. политехн. ин-т, 1957, № 2 (50), 114—127 (груз.; рез. русск.)

По анализам автора и литературным данным сопоставлены результаты анализов жидкой фазы (ЖФ) (грязевого р-ра) двух лечебных грязей — Ахтальской сопочной и Кумисской озерной — между собой и с составом минер. воды Ахтальской котловины и района Кумисского озера. ЖФ Ахтальской грязи хлор-натриевая, не содержит сульфатов, с общей минерализацией 15,6 *г/л* и с значительным содержанием B, Br и J. ЖФ Кумисской грязи сульфатно-натриево-магниевая с минерализацией 56,7 *г/л*. Состав ЖФ грязей аналогичен составу воды соответственно Ахтальской котловины и озера. Минерализация озера по годам колеблется в широких пределах (4,2—73,8 *г/л*), минерализация воды Ахтальской котловины и ЖФ сопочной грязи постоянны. А. Малахов

35822. **Состав органического вещества современных осадков Берингова моря. Бордовский О. К.,** Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 3, 443—446

В качестве основных характеристик органич. в-ва изучались: C органич., N общий, гуминовые и битуминозные в-ва и легко гидролизуемое органич. в-во. Намечена зависимость этих характеристик от гранулометрии осадков: содержание C органич., N общего и гуминовых в-в повышается с дисперсностью осадков и составляет (в %) соответственно: в песках 0,32, 0,031, 0,11; в алевролитово-глинистых илах 1,46, 0,158, 0,78. Битуминозность осадков колеблется от 0,01 до 0,11%; в крупнозернистых фракциях наибольшую роль играют битуминозность, а также легко гидролизуемое органич. в-во. Т. Попова

35823. **Диатомовые в поверхностном слое осадков Охотского моря. Жузе А. П.,** Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1957, **22**, 164—220

Приведены подробные данные по колич. распределению диатомовых в поверхностном слое осадков, которые могут быть использованы для фациального анализа отложений. На понижение конц-ии диатомовых в отложениях влияет разбавление терригенным материалом и гранулометрич. состав осадков. Обогащение осадков диатомовыми связано с увеличением аутигенного кремнезема в открытых частях моря. М. Яншина

35824. **Органическое вещество и карбонаты в осадках Белого моря. Горшкова Т. И.,** Материалы по комплексн. изуч. Белого моря. I. М.—Л., АН СССР, 1957, 472—488

Содержание органич. C в осадках Белого моря колеблется (0,09—2,2%). Средний процент для Онежского залива 0,53, для Кандалакшского и Двинского заливов 1,3, для всего моря 1,14. Максим. процент наблюдается в кутовых частях залива и губах, напр. Воронья губа 4,37. Во взвесях Северной Двины органич. C 2,8—3,17%. Накопление органич. C связано с механич. составом осадков, климатич. и гидрологич. факторами. С глубиной в осадке содержание органич. C убывает (при глубине 60 *см* убыль 0,5%). В древних ледниковых осадках органич. C содержится сотые доли процента. Содержание карбонатов в осадках, обеспеченное приносом обломочного материала и ракушечника, низкое: 0,02—3,99% CO_2. По вертикали кол-во карбонатов колеблется в тех же пределах, что и в поверхностных осадках. О. Шишкина

35825. **Органическое вещество и карбонатность в осадках Баренцева моря. Горшкова Т. И.,** Тр. Поляр. н.-и. ин-та морск. рыбн. х-ва и океаногр., 1957, вып. 10, 260—281

Кол-во органич. C как по поверхности, так и с глубиной в осадках изменяется в зависимости от содержания в них фракции $< 0{,}01$ *мм*. Кол-во последней связано с рельефом дна и течениями. Накопление органич. C в осадках связано с развитием бентоса и планктона. По содержанию органич. C в осадках моря выделены 3 района: 1) северная часть моря до параллели 76° 30′ с. ш. Здесь распространены коричневые осадки, наиболее бедные органич. C (0,59—1,78%) и биомассой бентоса. Водная толща этого района характеризуется плохой вертикальной циркуляцией, обусловливающей неблагоприятный газовый режим и бедное развитие планктона. 2) юго-западная часть моря на запад от 35 меридиана и к югу от 74 параллели до материка. Здесь осадки сверху желтоватые, ниже серые, бедные органич. C (0,57—1,66%) и биомассой бентоса в силу плохой вертикальной циркуляции, повышенных придонных т-р и больших глубин. 3) центральная часть моря; осадки здесь зеленовато-серые, содержат наибольшие кол-ва органич. C (0,42—2,4%), особенно районы полярного фронта. Приведена предварительная карта распределения органич. C. Содержание карбонатной CO_2 колеблется от 0 до 2,1%. О. Шишкина

35826. **Продукция органического углерода в море. Кушинг** (Production of carbon in the sea. Cushing D. H.), Nature, 1957, **179**, № 45065, 876 (англ.)

Приведены величины постоянного запаса углерода и дневной его продукции, выраженные *мг/м³* C в Северном море весной 1949 и 1954 гг. 10—30 апреля 1949 г. постоянный запас углерода 44,1; дневная продукция 16,7; то же в % 38. 23 апреля — 16 мая 1949 г. соответственно: 15,8; 3,8; 22. 8—15 апреля 1954 г.: 16,6; 3,6; 21,7. 24—28 апреля 1954 г.: 37,5; 10,7; 28,7. 4—14 мая 1954 г.: 12,4; 7,6; 61,3. 23—26 мая 1954 г.: 16,0; 13,2; 82,5. Разница в величинах 1949 и 1954 гг. связана с тем, что в 1949 г. была учтена вертикальная турбулентность. Отмечено резкое повышение в 1954 г. процента дневной продукции углерода. Детальное рассмотрение этого вопроса будет дано в другой работе. О. Шишкина

35827. **Цикл фосфора в море и его частичное проявление в тропических прибрежных водах. Джаяраман, Сешаппа** (Phosphorus cycle in the sea with particular reference to tropical inshore waters. Jayaraman R., Seshappa G.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, **B46**, № 2, 110—125 (англ.)

Обзор работ по распределению P в прибрежных водах Индийского полуострова. Кол-во (в *мг-экв/л*) P в прибрежных водах различно для Восточного (1,1—4,7) и для Западного (1,1—12,8) побережий. Причем оно изменяется в зависимости от климатич. условий: во время северо-восточного муссона (соответственно): 1,1—4,7; 1,1—5,5; юго-западного муссона 1,7—3,0; 2,1—12,8. Кол-во P не зависит от величины солености морской воды. В межмуссонное время содержание P падает до 0,35—0,56. Миним. и максим. кол-ва P авторами связываются с максим. или миним. проявлением жизнедеятельности зоопланктона. Обогащение вод P

во время муссона объясняется более интенсивным перемешиванием илов, богатых отмершими организмами, и вод, что способствует переходу Р в растворимое состояние. Библ. 52 назв. Г. Волков

35828. **Минералогия песчано-алевритовых фракций осадков Охотского моря. Петелин В. П.**, Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1957, 22, 77—138

35829 К. **Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Коржинский Д. С.** М., АН СССР, 1957, 184 стр., илл., 12 р. 30 к.

35830 К. **Минералогия полиметаллических месторождений Рудного Алтая. В трех томах. Том 2. Минералы Рудного Алтая. Галогениды, окислы, кислородные соли, Сост. Болгов Г. П., Вейц Б. И., Петровская Н. М., Покровская И. В., Розыбакиева Н. А., Тащинина М. В.** Алма-Ата, КазССР, 1957, 424 стр., илл., 36 р. 75 к.

35831 К. **Гидрохимический очерк равнинной части течения реки Аму-Дарьи. Лазарев К. Г.** М., АН СССР, 1957, 107 стр., илл., 4 р. 25 к.

35832 Д. **Оловоносность Центрального Казахстана. (Оловоносные формации и их место в общей металлогении региона). Жилинский Г. Б.** Автореф. дисс. докт. геол.-минералог. н., Ин-т геол. наук, АН КазССР, Алма-Ата, 1957

35833 Д. **Основные черты геологии и редкометального оруденения центральной части Икатского хребта (Западное Забайкалье). Хренов П. М.** Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Иркутский ун-т, Иркутск, 1956

35834 Д. **Геология и генезис Умальтинского молибденового месторождения. Покалов В. Т.** Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Всес. н.-и. ин-т минеральн. сырья, М., 1958

35835 Д. **Закономерности формирования ртутного оруденения в Закарпатье. Мерлич Б. В.** Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Львовск. ун-т, Львов, 1957

35836 Д. **Минералогия и литология древнепалеозойских отложений среднего Приднестровья и связанные с ними полезные ископаемые. Стащук М. Я.** Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Киевск. ун-т, Киев, 1957

35837 Д. **Структурные особенности передовых антиклинальных зон Дагестана в связи с нефтегазоносностью мезозойских отложений. Несмеянов Д. В.** Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., МГУ, М., 1957

35838 Д. **Геологическое строение и нефтеносность полуострова Челекен. Семенович В. В.** Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Моск. нефт. ин-т, Челекен, 1957

См. также: Физ.-хим. методы анализа минералов 35890, 35898, 35910, 35917. Структура, состав и св-ва минералов 35204, 36921, 36984. Состав и св-ва руд, почв, пород, природных вод, углей 35886, 35887, 35891—35894, 35898, 35904, 35909, 35913, 35915, 35928, 36647, 37402, 37403. Новые элементы 35645. Распределение элементов в природных объектах 13263Бх, 13264Бх, 13296Бх, 13301Бх. Микроэлементы и минералы в живых организмах 13259Бх, 13260Бх, 13266Бх. Синтез минералов 36984

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. И. Бусев*

35839. **Успехи в аналитической химии. Уэст** (Recent developments in analytical chemistry. West T. S.), Chem. Age, 1958, 79, № 1, 19 (англ.)

35840. **Примеры применения статистических методов в аналитической химии. Морис** (Einige Beispiele der Verwendung statistischer Methoden in der analytischen Chemie. Maurice M. J.), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 4, 271—279 (нем.)

Рассматривается 3 примера применения математич. статистики в аналитич. химии. 1. При фотоколориметрич. анализе предлагается использовать метод наименьших квадратов для построения градуировочного графика. Ошибки при определении конц-ии s_{C_0} находят по ф-ле: $s_{C_0} = (s_E/b)\sqrt{1/m + 1/n + (E_0 - \overline{E})^2/b^2\Sigma(Ci - \overline{C})^2}$, где n — число измерений для построения градуировочной кривой; m — число измерений, по которым получено среднее значение экстинкции E_0 для р-ра с определяемой конц-ией C_0; C_i $(i = 1, 2 \ldots n)$ — конц-ии, при помощи которых устанавливалась градуировочная кривая $\overline{C}$ — среднее значение этих конц-ий; $\overline{E}$ — средняя экстинкция для этих конц-ий; s_E — ошибка в измерении экстинкции; b — угловой коэф. графика 2. Описан метод для статистич. оценки взаимозаменяемости кювет при фотоколориметрич. анализе 3. С помощью дисперсионного анализа произведена оценка ошибок, вносимых отдельными звеньями аналитич. процессов, для двух методов определения сульфидов. Квадратичные ошибки s_{tot}, s_e, s_a, s_0, s_t комплексометрич. метода определения s (в *мг*) равны соответственно 0,059, 0,048, 0,031,—, 0,013; йодометрич. метода 0,083, 0,048, 0,061, 0,027, 0,041. Здесь: s_{tot} — суммарная ошибка анализа; s_e — ошибка выделения H_2S; s_a — ошибка, связанная с поглощением H_2S; s_0 — ошибка, связанная с окислением сульфида йодом; s_t — ошибка титрования. Статистич. значимость ошибок оценивалась с помощью F-критерия. В. Налимов

35841. **Применение методов физико-химического анализа в аналитической химии. Тихомирова Н. Н.**, Сб. научн. работ. Ленингр. ин-та сов. торговли, 1957, вып. 11, 134—142

Для анализа р-ров солей без взвешивания и предварительного разделения предлагается метод треугольных диаграмм, для построения которых измерены плотности и показатели преломления систем $KCl—NaCl—H_2O$, $KCl—K_2SO_4—H_2O$, $KCl—CuCl_2—H_2O$. Для анализа р-ра с неизвестной конц-ией солей измеряют плотность и показатель преломления р-ра и определяют его состав по диаграмме. Точность 3%. Н. Чудинова

35842. **Автоматический анализ в лаборатории. Вальтер** (Automatic analysis in the laboratory. Walter Leo), Automat. Control, 1957, 6, № 5, 37—39 (англ.)

Краткое описание автоматич. реакционной камеры для одновременного определения U в четырех различных р-рах. Прибор автоматически отбирает требующееся для анализа кол-во р-ра, смешивает каждый образец с реактивами и производит фотометрирование. Образцы сначала поступают в верхнюю часть прибора, откуда по очереди стекают в смесительную камеру до тех пор, пока уровень р-ра в ней не достигнет 1-го управляющего кольца, находящегося в цепи чувстви-

тельного реле, которое в момент соприкосновения мениска с кольцом запирает выпускное отверстие. После введения реактивов, кол-во которых контролируется 2-м управляющим кольцом, включенным в цепь 2-го чувствительного реле, жидкость перемешивается выпускаемым в камеру воздухом. Окрашенный р-р переводится в измерительную ячейку фотоколориметра, где сравнивается его оптич. плотность с оптич. плотностью стандартного р-ра. Результат записывается на ленте самописца, прокалиброванного в единицах содержания U. Затрата времени на проведение всех четырех определений 30 мин. Подобно описанному разработан ряд других автоматич. приборов для измерения pH, вязкости, растворенного O_2 и проведения автоматич. титрования. Имеются также автоматич. приборы для одновременного измерения нескольких переменных. А. Горюнов

35843. **Влияние объема осадка при реакциях осаждения в количественном анализе. Будешинский Б.,** Сб. чехосл. хим. работ., 1957, 22, № 5, 1674—1676 (рез. нем.)

См. РЖХим, 1958, 4259.

35844. **Зонная плавка льда — новый метод обогащения следовых количеств вещества из водных растворов. Шильдкнехт, Манль** (Eis — Zonenschmelzen. Neue Methode der Anreicherung geringster Substanzmengen aus wäßriger Lösung. Schildknecht H., Mannl A.), Angew. Chem., 1957, 69, № 20, 634—638 (нем.)

Известный метод зонной плавки неорганич. или органич. твердых в-в, применяемый для выделения или обогащения малых кол-в примесей на одном из концов исследуемого материала, распространен на жидкости. Жидкость, помещенную в узкую и длинную (диам. 12 *мм* и 110 *мм* длиной) стеклянную лодочку, сначала замораживают до −30° с помощью циркуляционного охлаждающего устройства мощностью ~800 *ккал*, и работающего на смеси твердой CO_2 с $(CH_3)_2CO$. Затем эту жидкость с помощью моторчика Уоррена медленно, со скоростью 1 *см/час*, протягивают через ряд последовательных зонных нагревателей, расположенных на расстоянии ~1,8 *см* друг от друга и представляющих собой половину витка нихромовой проволоки диам. 0,5 *мм* (0,5 *ом/м*) в пазах небольших керамич. блоков. Силу тока, текущего через зонные нагреватели, подбирают таким образом, чтобы т-ра расплавленных узких зон в замороженной жидкости (ЗЖ) составляла 3—4°. Расплавленные зоны, перемещаясь одна за другой от одного конца ЗЖ до другого, увлекают за собой распределенные в ЗЖ примеси, постепенно концентрируют их и переносят в кольцевую часть бруска ЗЖ. Метод был испытан на аскорбиновой к-те (0,25%-ный р-р), альдегидах (0,0004%-ные р-ры), энзимах 0,2 *мг/мл*, бактериях, бактериофагах и планктоне, растворенных или распределенных в H_2O, и на тиофене, растворенном в C_6H_6, и дал весьма удовлетворительные результаты. А. Горюнов

35845. **Аналитическая химия. Окислительно-восстановительное титрование. Исибаси, Сибата,** Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 9, 638—642 (японск.)

Обзор. Библ. 30 назв. А. Бусев

35846. **Приготовление и применение кислого комплексоната магния. Брунисхольц** (Preparation et utilisation d'un complexonate acide de magnesium. Brunisholz G.), Chimia, 1957, 11, № 12, 363—364 (франц.)

Кислый комплексонат Mg (гексагидрат) (I) получают растворением этилендиаминтетрауксусной к-ты в р-ре NH_3 и прибавлением при перемешивании р-ра $MgCl_2$ (или $MgSO_4$); pH р-ра устанавливают при помощи CH_3COOH на уровне ~4. Осадок кристаллизуют, промывают и сушат. Полученный I, растворимый в р-ре NH_3, применим в качестве заменителя комплексона III; получение I связано с меньшими затруднениями. Установлено, что I образуется в р-рах комплексона III, содержащего комплексонат Mg (РЖХим, 1953, 7085) и при pH 6 в р-рах диаммониевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты, употребляемой в качестве элюента при ионообменной хроматографии редкоземельных элементов, и может быть растворен добавлением небольшого кол-ва NH_3. Т. Леви

35847. **Приготовление реактива Несслера. Шульман А. А.,** Аптечн. дело, 1957, 6, № 6, 53

35848. **Количественное определение купферона тетрафенилборатом натрия. Вейс А., Линаберг Я.,** Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-та, 1957, 15, 247—250

Тетрафенилборнатрий (I) и купферон (II) реагируют в эквивалентном отношении, образуя белый, нерастворимый в воде осадок тетрафенилбораммония. При высокочастотном (частота 40 *Мгц*) кондуктометрич. титровании 0,01—0,02 н. р-ров II 0,2 *M* р-ром I получены кривые титрования с резко выраженной точкой эквивалентности. Добавление 0,1 н. р-ра Na_2CO_3 приводит к заниженным, а добавка 0,1 н. р-ра CH_3COOH — к повышенным результатам. Метод может быть использован для быстрого определения титра р-ров II. В. Типцова

35849. **Комплексометрия. XV. О новых p_M-индикаторах. Вебер** (Chelatometrie. XV. Über neue p_M-Indicatoren. Vorläufige Mitt. Wehber Peter), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 1, 10—14 (нем.)

Пиридин-(2-*азо*-4)-резорцин I, синтезированный из резорцина и натрий-α-пиридинизодиазотата растворим в воде и образует более интенсивно окрашенные комплексы с ионами металлов, чем пиридин-(2-*азо*-4)-нафтол, что может быть использовано для спектрофотометрич. определений в водн. р-рах и в комплексометрии. I является хорошим индикатором при комплексометрич. титровании ионов Pb^{2+} (переход окраски из красной в желтую). При кипячении очень разб. р-ра нингидрина с H_2NCH_2COOH получен краситель (II) (см. рис.), являющийся индикатором на ряд ионов металлов. При титровании этилендиаминтетрауксусной или 1,2-диаминциклогексантетрауксусной к-той в области pH 6,0—2,0 индикатор изменяет желтую окраску на синюю. Комплекс Cu^{2+} с II устойчив еще при pH 2. В присутствии эриохромакрасного В можно проводить комплексометрич. титрование ионов Ca^{2+} в сильно аммиачной среде при наличии в р-ре ионов Fe^{3+} и следов Cu^{2+}. Мешают ионы Mg^{2+}. Сообщение XIV см. РЖХим, 1958, 10953. В. Типцова

35850. **Данные по порошкограммам некоторых внутрикомплексных соединений меди с N-алкилсалицилальдиминами. Чарльз, Джонстон** (X-ray diffraction powder data for some copper N-alkylsalicylaldimine chelates. Charles Robert G., Johnston W. D.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 8, 1145—1146 (англ.)

Для идентификации первичных аминов с линейной цепью и числом С-атомов от 1 до 14 использован метод рентгеноструктурного анализа внутрикомплексных соединений типа *A*, в которых М — катионы Cu^{2+} или Ni^{2+}. Для получения этих соединений 0,05 моля салицилового альдегида смешивают с 0,05 моля исследуемого амина в 100 *мл* метанола (I) и к полученному р-ру прибавляют р-р 0,025 моля ацетата Cu^{2+} или Ni^{2+}

в 100 *мл* воды, а затем р-р 5 *г* CH_3COONa в 50 *мл* воды. Смесь непродолжительное время нагревают, охлаждают, отфильтровывают выпавшие кристаллы и

перекристаллизовывают их из I. При кристаллизации из I соединения Cu^{2+} полиморфных форм не образуют; кристаллизуются они легче соответствующих соединений Ni. По этой причине для идентификации аминов рекомендуются соединения Cu^{2+}, хотя аналогичные производные Ni^{2+} также дают четкую дифракционную картину (ДК). В большинстве случаев ДК аналогичных соединений Ni^{2+} и Cu^{2+} типа *A* неодинакова. Но если R в *A* — бутил-, амил- или гептил-радикалы, то Cu^{2+} или Ni^{2+} дают продукты с почти тождественной ДК. Рентгенографирование производилось на камере Дебая, с кобальтовым антикатодом.
Н. Полянский

35851. Ионообменники в анализе. Пфейль (Ionenaustauscher in der Analyse. Pfeil E.), Chem. Labor und Betrieb, 1958, 9, № 1, 22—25 (нем.)
Обзор. А. Бусев

35852. Новое в колориметрическом анализе. Муся, Chemistry (Japan), Кагаку, 1957, 12, № 3, 56—62 (японск.)
Обзор качеств. и колич. методов колориметрич. анализа. Ким Су Ен

35853. Дифференциальная спектрофотометрия. Оливейра-Медич (Espectrofotometria diferencial. Oliveira Meditsch Jorge de), Engenharia e quím., 1957, 9, № 4, 1—2 (порт.)
Обзор. Библ. 20 назв. Н. Туркевич

35854. Применение метода вакуумной спектрофотометрии в ультрафиолетовой области для непрерывного контролирования микроконцентраций воды в некоторых газах. Гартон, Уэбб, Уэйлди (The application of vacuum ultraviolet techniques to the continuous monitoring of trace concentrations of water in several gases. Garton W. R. S., Webb M. S. W., Wildy P. C.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 12, 496—500 (англ.)
Описан метод определения воды в некоторых газах (в частности, в азоте), основанный на измерении интенсивности полос поглощения молекулы H_2O в области 1200 Å. При безэлектродном разряде (20 *Мгц*) в водороде происходит сильное возбуждение α-линии Лимана при 1216 Å; соседние линии и полосы почти не мешают. Излучение проходит сквозь поглотительную кювету, снабженную с обоих концов окошками из LiF и поступает к W-катоду фотоумножителя, не чувствительному к световым волнам, длина которых превышает 1400 Å. Т. Леви

35855. Общие принципы метода пламенной фотометрии и его применение. Лю Го-цзюнь, Хуасюэ тунбао, 1957, № 12, 22—31 (кит.)
Обзор. Библ. 189 назв. А. Бусев

35856. Потенциометрическое титрование в неводных растворах. Сообщение III. Указания по выбору комбинаций растворитель — титрующий агент. Герман (Potentiometric titrations in nonaqueous solution. III. Directions for choosing solvent-titrant combinations. Heijde Herman B. van der), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 5, 512—521 (англ.; рез. нем., франц.)
Приведены таблицы неводн. р-рителей, наиболее часто применяемых при титрованиях к-т и щелочей, и способы их очистки, а также способы приготовления титрующих агентов и сводные таблицы по выбору р-рителя и титрующего агента для титрования индивидуальных к-т и щелочей и смесей. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 66370. Н. Чудинова

35857. Кулонометрические титрования с использованием метода пульсации. Деванатхан, Фернандо (Coulometric titrations using a pulse technique. Devanathan M. A. V., Fernando Q.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 8, 323 (англ.)

35858. Высокочастотное титрование при помощи бисульфида натрия. Кикути, Ямада, Накано (Kikuchi Tadashi, Yamada Akira, Nakano Kunio), Бунсеки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 10, 658—661 (японск.; рез. англ.)
В качестве титранта для ВЧ-титрования предложен 20%-ный р-р NaHS. Последний является достаточно стабильным, препарат выпускается в чистом виде. Кривая титрования при использовании 20%-ного р-ра NaHS более отчетливо выражена, чем кривая титрования р-ром Na_2S. Выполнено титрование Cu^{2+}, Cd^{2+} и Zn^{2+} (в форме р-ра $ZnSO_4$); изучено влияние начальной конц-ии к-ты (H_2SO_4). Расхождение результатов определения Zn методом ВЧ-титрования и ферроцианидным методом при 0,03—1 *г* Zn составляет от —0,0008 до +0,282 *г*. Т. Леви

35859. Применение радиоактивных методов в аналитической химии. Вдовенко В. М., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 22, 93—102 (рез. англ.)
Обзор. Библ. 21 назв. А. Бусев

35860. Анализ природных материалов методом гамма-спектроскопии. Минч, Особа (Identification of earth materials by induced gamma-ray spectral analysis. Muench N. L., Osoba J. S.), J. Petrol. Technol., 1957, 9, № 3, 89—92 (англ.)
На примере определения S в известняке и Cl в р-ре NaCl показана возможность качеств. и колич. определения некоторых элементов в природных материалах спектральным анализом γ-излучения, возникающего в результате облучения образцов потоком нейтронов Po-Be-источника, мощностью 0,1 *кюри*. При использовании более мощного источника нейтронов можно определять элементы с меньшим поперечным сечением захвата нейтронов. Э. Чудинов

35861. Данные к аналитической химии перекисных соединений. I. Групповое определение перекисных соединений. II. Индуцированные реакции при анализе смесей $H_2O_2 — H_2SO_4$. III. Цериметрическое определение перекиси водорода, мононадсерной кислоты (кислоты Каро) и надсерной кислоты при совместном присутствии. IV. Цериметрическое определение перекиси водорода и надуксусной кислоты, а также перекиси водорода и надфосфорных кислот при совместном присутствии. Чаньи, Шоймоши (Adatok a peroxi-vegyületek analitikájához. I. A peroxi-vegyületek csoportmeghatározása. II. A H_2O_2—H_2SO_4 rendszer analízise soran fellépő indukciós reakciók. III. A hidrogénperoxid, peroxikénsav (carosav) és peroxidikénsav egymás mellett történő cerimetriás meghatározása. IV. A hidrogénperoxid és peroxiecetsav, valamint a hidrogénperoxid és a peroxi-foszforsavak egymás mellett történő cerimetriás meghatározása. Csányi Lászlo, Solymosi Frigyes), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 8, № 2—3, 253—259; 261—276; 277—291; 293—298 (венг.)
I. Дан подробный крит. разбор известных аналитич. методов определения перекисных соединений. Разработаны методы, с помощью которых можно различать друг от друга перекиси (связь —O·O—), гидроперекисные соединения (группа — OOH) и надкислоты. Исследование начинают с твердого в-ва, из которого удаляют кристаллизационную H_2O_2 эфиром. Эфир отделяют и в случае надобности H_2O_2 извлекают из него водой и определяют. Затем исследуемое в-во раство-

ряют в воде, образующуюся при растворении H_2O_2 из перекисей определяют при помощи $TiOSO_4$ или $KMnO_4$; или р-цией Фентона (в присутствии бифталата калия и разб. р-ра $FeSO_4$ появляется желтое или бурое окрашивание). Эта р-ция выполнима в присутствии многих ионов металлов, к-ты Каро, персульфатов и др. Однако обнаружение H_2O_2 еще не свидетельствует однозначно о наличии перекисей, так как она может образовываться при разложении гидроперекисей и надкислот. Гидроперекиси легко обнаруживаются окислением KBr до Br_2. Р-ции мешают ионы молибдена, вольфрама, ниобия и др., дающие с H_2O_2 соединения с группой — OOH. При обнаружении надкислот перекиси и гидроперекиси должны быть количественно удалены путем добавления арсенита, который гидроперекисями быстро окисляется в арсенат. В такую же р-цию вступают и перекиси в присутствии OsO_4. Избыток арсенита удаляют перманганатом или сульфатом церия. Отделение надкислот может выполняться и по методу Пунгора, Шулека и Тромплера восстановлением с помощью роданида. После этого надкислоты могут быть определены по выделению Br_2 из KBr при длительном нагревании или J_2 из KJ (последнее при pH 8—9).

II. Дан обзор известных методов анализа смеси перекиси водорода (I), мононадсерной к-ты (II), надсерной к-ты (III). Точность этих методов неудовлетворительна, воспроизводимость плохая. Найдено, что при титровании I перманганатом калия в присутствии III получаются пониженные результаты. Примерно такая же ошибка наблюдается и при определении после этого III с помощью мышьяковистой к-ты (IV). Ошибка возрастает с увеличением кол-ва H_2O_2. Вероятно, происходит р-ция между I и III. Ошибка увеличивается с понижением кислотности. Доказана неправильность взглядов Шкрабала и Вацека (Skrabal A., Vacek I. P., Österreich. Chem. Ztg., 1901, 13, 27) относительно индуцирования р-ции между III и перманганатом. Авторами обнаружено, что ошибка определений возрастает с увеличением продолжительности титрования в результате каталитич. влияния ионов Mn^{2+}, образующихся при титровании, на р-цию между I и III. Найдено, что большое кол-во ионов Mn^{2+} не увеличивает, как указывалось в литературе, а уменьшает индуцируемую р-цию. В ту же сторону действует понижение т-ры. Такое же исследование было проведено и для системы $H_2O_2 — H_2SO_5$. Результаты аналогичны предыдущим, но погрешность больше. Вероятно протекание индуцированной р-ции: $H_2O_2 + H_2SO_5 = H_2SO_4 + H_2O + O_2$. Кроме того, при неравномерном перемешивании перманганата с р-ром наблюдается уменьшение кол-ва H_2SO_5 на $\sim 40\%$, что позволяет предположить протекание р-ций между II и перманганатом. С той же точки зрения изучен способ определения I с помощью сульфата церия. В присутствии III ошибка получается такого же порядка, но в этом случае образующиеся ионы Ce^{3+} оказывают едва заметное влияние, т. е. имеет место индуцированная р-ция, но не каталитическая. При определении II ошибка в ~ 2 раза больше, чем при определении I. Это объясняется р-цией между II и сульфатом церия. Данная р-ция сводится к минимуму при добавлении ионов Ce^{3+}. Авторы приходят к выводу, что ошибка определений может быть уменьшена увеличением кислотности, понижением т-ры и добавлением большого кол-ва ионов Mn^{2+} или Ce^{3+}. Титрующий р-р следует добавлять большими порциями при сильном перемешивании.

III. Авторы рекомендуют следующий способ анализа смесей $H_2O_2 — H_2SO_4$: к р-ру, содержащему 1 н. H_2SO_4, прибавляют измеренное кол-во 0,1 н. р-ра IV к I оттитровывают р-ром сульфата церия в присутствии ферроина. При такой кислотности в течение нескольких минут р-ции между I и IV не происходит. С сульфатом церия IV вступает в р-цию только лишь в присутствии OsO_4 (в случае надобности это может быть использовано для косвенного определения I обратным титрованием, если прямое титрование сульфатом церия почему-то невозможно). Титрование I дает точные результаты, так как IV восстанавливает большую часть II, препятствуя тем самым индукционной р-ции между I и II. Взаимодействие между IV и II происходит быстро и в кислой среде, вопреки мнению Мюллера и Гольдера (Müller E., Holder G., Z. analyt. Chem., 1931, 84, 4—10). Наличие в р-ре IV устраняет также индуцированную р-цию между I и III, но наступает р-ция между IV и III. После определения I к новой порции р-ра прибавляют избыток IV в качестве катализатора OsO_4 и обратным титрованием (индикатор ферроин) находят избыток IV. Находят общее кол-во I и II. После этого кислотность того же р-ра доводят до 2—3 н. (относительно H_2SO_4) и над р-ром прибавлением мрамора создают атмосферу CO_2, приливают IV, 4—5 мин. кипятят, прибавляют индикатор и катализатор и избыток IV оттитровывают сульфатом церия. Таким путем находят кол-во III. Описанным методом может быть определено кол-во перекисей, эквивалентных 3—45 *мг* O_2. Точность метода 0,15—0,2%. При трех параллельных измерениях каждого компонента анализ длится 30—35 мин. Описано определение I, II и III, взятых попарно. Изучено влияние посторонних ионов. Мешают ионы Br^-, J^-, NO_2^-, Sn^{2+}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, SCN^-, Fe^{2+} и др., однако они совместно с I, II и III не встречаются.

IV. Анализ смесей $H_2O_2 — CH_3COOH$ и $H_2O_2 — H_4PO_4$ встречает ряд трудностей ввиду индуцированных р-ций, неустойчивости надуксусной к-ты (V) и др. Разработанный авторами (см. часть II) для смесей $H_2O_2 — CH_3COOH$ цериметрич. способ распространен и на названные смеси. Анализ $H_2O_2 — H_3PO_4$: 0,1 н. исследуемый р-р подкисляют 20%-ным р-ром H_2SO_4 и добавляют измеренное кол-во 0,1 н. р-ра IV с целью восстановления V. I оттитровывают сульфатом церия (индикатор — ферроин). После этого прибавляют одну каплю OsO_4 и определяют избыток IV. Из этого находят конц-ию V. Точность определения 0,2% при содержании исследуемых в-в в кол-ве, эквивалентном 5—20 *мг* O_2. При анализе смесей $H_2O_2—H_3PO_4$, содержащих I, мононадфосфорную к-ту (VI) и надфосфорную к-ту (VII), появляются дополнительные трудности, заключающиеся в малой устойчивости VII и в том, что ионы фосфата образуют с ионами церия осадок. Последнее устраняется введением ионов Al^{3+}, образующих с фосфатом комплекс. Для анализа берут 0,1 н. р-р, подкисляют серной к-той, прибавляют избыток IV, 2 *г* сульфата алюминия и титруют сульфатом церия. В присутствии IV устраняются источники ошибок. В новой порции р-ра определяют общее кол-во I и VI путем прибавления IV, капли OsO_4, 10 *мл* 20%-ного р-ра H_2SO_4, 2 *г* сульфата алюминия и 20 *мл* воды и определяя избыток IV. При таких условиях I и VI восстанавливаются полностью. Это определение необходимо выполнить по возможности быстро, так как происходит гидролиз VII. Затем к этому же р-ру прибавляют 10 *мл* 20%-ного р-ра H_2SO_4, создают над ним атмосферу CO_2 (мрамор) и кипятят 3—4 мин. После охлаждения до 40° снова прибавляют каплю OsO_4 и в присутствии индикатора находят избыток IV. Из данных вычисляют содержание VII.

Н. Криштофори

35862. Газовый анализ методом безэлектродного разряда при низком давлении. Определение примесей в аргоне. Исида (Ishida Ryohei), Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst.,

Tokyo, 1956, 51, № 9, 342—344, XXXV—XXXVI (японск.; рез. англ.)

Сконструирован ВЧ-генератор на двух триодах типа Т-311 мощностью 300 *вт* для областей частот 120—150 *Мгц* и 5—15 *Мгц*. С помощью этого генератора произведен анализ примесей в Ar методом высокочастотного безэлектродного разряда. Помехи, обусловленные выделением газов из разрядной трубки и стеклянных стенок аппаратуры, устранялись методом так называемой поточной системы. Изучено возбуждение разряда в зависимости от давления (10—0,1 *мм* рт. ст.) в разрядной трубке и от частоты генератора. Приведены данные, полученные при анализе описанным методом примесей H_2 и N_2 в Ar.

А. Горюнов

35863 К. Заметки по качественному неорганическому анализу. Коппини, Пьетрогранде (Appunti di analisi qualitativa inorganica. Coppini Dino, Pietrogrande Agostino. Padova, Casa ed. dott. A. Milani, 1957, 183 p.) (итал.)

35864 К. Новые направления в аналитической химии. Применение комплексонов. Статистические методы. Лада, Рокош (Nowe kierunki w analizie chemicznej. Zastosowanie kompleksonow. Lada Zugmunt, Metody statyczne. Rokosz Andrzej. Warszawa, PWT, 1957, 127, s., il., 24 zł.) (польск.)

35865 К. Дитизон и его применение в микроанализе и при выделении следов. Иванчев (Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. Iwantscheff Georg. Weinhelm, Verl. Chemie GmbH, 1958, 272 S., ill.) (нем.)

35866 К. Атлас спектральных линий для анализа с помощью стилоскопа. Тауре Л. Ф. Рига, АН ЛатвССР, 1957, 163 стр., илл.

35867 К. Люминесцентный анализ. Хольцбехер (Luminiscenční analysa. Holzbecher Záviš. Práce ČSAV Sek. chem., 22). Praha, ČSAV, 1957, 360 s., il., 41,50 Kčs) (чешск.)

35868 Д. Амперометрическое титрование. Сонгина О. А. Автореф. дисс. докт. хим. н., МГУ, М., 1957

35869 С. Общие методы испытаний реактивов (General testing method for reagent chemicals). Японск. стандарт К 8004, 1954 (англ.)

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Ф. П. Судаков*

35870. Новая группа индикаторов для комплексометрического титрования. Кёрбль, Свобода, Тежийская, Пршибил (A new group of metallochromic indicators. Körbl J., Svoboda V., Terzijská D., Přibil R.), Chemistry and Industry, 1957, № 50, 1624—1625 (англ.)

Установлена возможность применения продуктов конденсации некоторых сульфофталеинов (тимолсульфофталеина, *о*-крезолсульфофталеина, тимолфталеина, *о*-крезолфталеина и флуоресцеина) с формальдегидом и аминокислотами (глицином, саркозином, α-аланином, DL-серином, DL-α-аминомасляной к-той, пролином) в качестве новых индикаторов для комплексометрич. титрования. На примере изучения р-ций с Cu^{2+} и Ni^{2+} показана пригодность 18 полученных соединений в качестве индикаторов. Производные фталеинов реагируют с катионами только в аммиачной среде; чувствительность р-ций производных *о*-крезолсульфофталеинов несколько выше, чем тимолсульфофталеинов.

Р. Моторкина

35871. Влияние силы кислоты на величину R_f при использовании подкисленных элюентов. Керт (Effects of acid strength upon the R values using acidified eluants. Kertes A. S.), Research, 1957, 10, № 11, 451—452 (англ.)

Изучено влияние силы к-ты, растворенной в элюенте, на R_f при хроматографировании на бумаге Ce, La, Ca, Cu, Mg, Cd и Zn. Элюентом служил *н*-бутанол, в котором растворяли уксусную (I), моно-(II), ди-(III), и трихлоруксусную к-ты (IV). С увеличением конц-ии I от 1 н. до 6 н. R_f значительно возрастает; в случае II и III R_f имеет тенденцию к снижению, а в случае IV никакой закономерности не обнаружено. При постоянной конц-ии к-ты R_f растет с уменьшением р*K* к-т, так как соль металла лучше растворяется в *н*-бутаноле, насыщенном сильной к-той. Для La, Ca, Mg, Cd и Cu в 1 н. р-рах I—IV получена линейная зависимость возрастания величины R_t ($R_M = \lg(1/R_f - 1)$) с увеличением р*K* к-т, что говорит об одинаковом типе комплексов указанных металлов с I—IV. При повышении конц-ии к-т прямо пропорциональная зависимость нарушается — в 2 н. р-ре такая зависимость имеется только у La, Mg и Cu, в 3 н. р-ре только у Cu. Эти закономерности можно использовать для избирательного экстрагирования металлов из водн. фазы в органическую.

Л. Дмитренко

35872. Осаждение металлов нафтиларсоновыми кислотами. Пич (Metallfällungen mit Naphthylarsinsäuren. Pietsch R.), Mikrochim. acta, 1957, № 5, 699—704 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведено качеств. исследование осаждения ионов металлов с помощью α- (I) и β-нафтиларсоновой к-т (II). К ~0,02 *M* р-рам солей металлов прибавляли ~15-кратный избыток I или II и визуально наблюдали выделение осадков при различных pH. Установлено, что начало осаждения (НО) ионов многих металлов (Cr^{3+}, Be^{2+}, Al^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Pd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} и Mg^{2+}) в случае II лежит при более низких pH, чем в случае I. Другие ионы (Bi^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, In^{3+} и Fe^{3+}) осаждаются I и II при одинаковых pH. Колич. осаждение Fe^{2+} и Mg^{2+} достигается только в случае II. Сравнением I с фениларсоновой к-той (III) установлено, что pH НО ионов многих металлов как с I, так и с III совпадают, в то время как НО ионов UO_2^{2+}, Cr^{3+}, Pb^{2+}, Be^{2+}, Ca^{2+} и Sr^{2+} для I сдвигается в сторону низких значений pH, а НО ионов Hg^{2+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Cu^{2+} и Co^{2+} — в область высоких значений pH. Ионы UO_2^{2+}, Y^{3+}, Ce^{3+}, Be^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ag^{+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, La^{3+} и Ca^{2+} в случае II осаждаются в более кислых р-рах, чем в случае III. В то же время pH НО ионов Hg^{2+} для II выше, чем для III. pH НО других ионов для II и III совпадают.

А. Немодрук

35873. Осаждение металлов метилфениларсоновыми кислотами. Музиль, Пич (Metallfällungen mit Methylphenylarsinsäuren. Musil A., Pietsch R.), Miktochim. acta, 1957, № 6, 796—802 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовано осаждение 41 катиона с помощью *о*-(I), *м*- (II) и *п*-метилфениларсоновой к-т (III). К 0,02 *M* р-рам солей металлов при различных pH прибавляли 15-кратный избыток осадителя и визуально определяли pH начала осаждения. При переходе от I к III начало осаждения ионов большинства металлов сдвигается в сторону более низких значений pH, за исключением Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, In^{3+}, Bi^{3+}, UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} и Ag^{+}, для которых различия в осаждении с помощью I, II и III не наблюдается. При переходе от I к II разница несколько больше, чем при переходе от II к III.

А. Немодрук

35874. **Адсорбция молибдат-иона на осадке молибдата бария. Рамана-Рао** (Adsorption of molybdate ion on barium molybdate. Ramana Rao D. V.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1957, 29, № 4, 203—205 (англ.)

Установлено, что ионы большинства металлов с MoO_4^{2-} образуют молибдаты, не растворимые в водн. р-рах при pH > 4 (4—7,5). Sb осаждает молибдаты при pH ⩽ 2, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} не образуют нерастворимых молибдатов; pH, оптимальный для образования нерастворимого $BaMoO_4$, составляет 4,18. Изучена адсорбция Na_2MoO_4 твердым $BaMoO_4$. Для этого кондуктометрич. титрованием р-ром $Pb(CH_3COO)_2$ определяли кол-во Na_2MoO_4, остающегося в р-ре после встряхивания проанализированного препарата $BaSO_4$ в течение 24 час. с р-рами Na_2MoO_4 различной конц-ии. Установлено, что зависимость величины адсорбции MoO_4^{2-} от конц-ии Na_2MoO_4 линейна: $x/m = kc^{1/n}$ или $\lg(x/m) = \lg k + (1/n)\lg c$, где x — адсорбируемое кол-во Na_2MoO_4, m — кол-во $BaMoO_4$, c — равновесная конц-ия Na_2MoO_4, k и n — константы.

Р. Моторкина

35875. **Соосаждение цинка, кадмия и ртути с антраниловой кислотой. Коренман И. М., Барышникова М. Н.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 6, 690—694 (рез. англ.)

Изучена возможность выделения гаммовых кол-в Cd^{2+}, Zn^{2+} и Hg^{2+} соосаждением с антраниловой к-той (I) в кислых р-рах. Установлено, что кол-во **I**, выделяющейся в осадок при pH ⩽3,09, зависит от продолжительности осаждения, pH среды и кол-ва введенного в р-р антранилата Na (**II**). Найдены оптимальные условия колич. извлечения Cd, Zn и Hg из р-ров. К 0,2 *мл* р-ра соли Cd, Zn и Hg, содержащего 25 γ меченного изотопами Cd^{115}, Zn^{65} и Hg^{203} (соответственно) определяемого металла, добавляли 1 *мл* ацетатного буферного р-ра с различными pH, различные кол-ва твердого **II**, разбавляли р-р до 2,2 *мл*, отстаивали осадок в течение 1 часа, фильтровали и измеряли активность фильтрата. Наиболее полное выделение Cd^{2+}, Zn^{2+} и Hg^{2+} происходит при использовании возможно большего кол-ва **I** (100 *мг* на 2—2,5 *мл* р-ра) и при возможно низком pH р-ра (~0,65). Метод применим для концентрирования и выделения следовых кол-в Cd^{2+}, Zn^{2+} и Hg^{2+} из достаточно больших объемов р-ра ($1{,}5 \cdot 10^{-1}$ *г-иона* Zn в 100 *мл* солянокислого р-ра при pH 0,65 при введении 5—6 *г* I в форме II извлекается на 93—95%). Кол-во соосажденного катиона понижается в ряду Zn Cd — Hg.

Р. Моторкина

35876. **Применение органических реактивов в неорганическом анализе. Часть VI. Определение тория и циркония с помощью фенилглицин-*о*- и фенилглицин-*п*-карбоновых кислот. Датта** (Use of organic reagents in inorganic analysis. Part VI. Determination of thorium and zirconium with phenyl glycine-ortho and para-carboxylic acids. Datta Sachindra Kumar), Z. analyt. Chem., 1958, 159, № 4, 241—249 (англ.)

Описан метод, основанный на осаждении Th и Zr с помощью фенилглицин-*о*- (**I**) или фенилглицин-*п*-карбоновых к-т (**II**) и последующем прокаливании полученных осадков до окислов. I получают и очищают по методу, описанному ранее (Datto S. K., J. Indian Chem. Soc., 1950, **27**, 357). Для получения II 13,6 *г* *п*-аминобензойной к-ты растворяют в р-ре 25 *г* Na_2CO_3 в 100 *мл* воды, прибавляют постепенно р-р 10 *г* хлоруксусной к-ты в 25 *мл* воды, энергично встряхивают, прибавляют 2 *г* безводн. CH_3COONa и 2 *мл* пиридина, нагревают 12 час. на водяной бане при периодич. добавлении к р-ру небольших кол-в воды, охлаждают и подкисляют соляной к-той (по конго красному); образующийся желтый осадок **II** отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды (т. пл. 231°, выход 56%). При определении Th к анализируемому р-ру прибавляют разб. р-р NaOH до нейтр. р-ции по конго красному, нагревают почти до кипения и прибавляют при размешивании 1%-ный р-р **II** до полного осаждения. Слабо окрашенный осадок, оседающий через ~ 10 мин., отфильтровывают, промывают последовательно 0,1%-ным водн. р-ром II, теплым 75%-ным р-ром C_2H_5OH и теплой водой, высушивают и прокаливают до ThO_2. Осаждение проходит количественно при pH 3,5—5,2. Описанным методом Th можно отделить от Ce(3+) и La при соотношении Th : Ce(La) = 1 : 14. Определению Th не мешает присутствие небольших кол-в NH_4-солей, кроме $(NH_4)_2CO_3$. Сильно мешают Ag, Hg(1+), Sn, Ce(4+), Zr, Ti и Fe(3+) (мешающее влияние небольших кол-в Fe(3+) можно устранить добавлением аскорбиновой к-ты перед осаждением); Hg(2+) и Pb мешают только при использовании I; F^-, PO_4^{3-}, цитрат и тартрат мешают в обоих случаях. Метод использован для определения Th в индийском и бразильском монацитах. При определении Zr анализируемый р-р упаривают почти досуха, к остатку прибавляют 10 *мл* лед. CH_3COOH, разбавляют водой до 50 *мл*, нагревают до кипения и прибавляют небольшой избыток 2%-ного водн. р-ра I или II и 1,5 *мл* 2%-ного р-ра CH_3COONH_4. Через 10 мин. образующийся объемистый осадок отфильтровывают, промывают сначала 80%-ным C_2H_5OH, затем теплой водой и прокаливают до ZrO_2. Определению Zr мешают Au, Th и все элементы, мешающие определению Th; следует также избегать больших кол-в CH_3COONH_4. Не мешают Cu, Cd, Al, Cr, Ce, La, Be, Ca, Sr, Co, Ni, Zn, Mg, U(6+), Pt и V. Указан предполагаемый состав соединений Th и Zr с I и II. Часть V см. РЖХим, 1958, 32156.

А. Зозуля

35877. **Аналитическое применение некоторых органических соединений. Часть VI. Применение 2-окси-3-нафтойных кислот для определения тория и циркония. Датта** (Analytical aspects of some organic compounds. Part 6 (2-hydroxy-3-naphthoic acids in the determination of thorium and zirconium. Datta Sachindra Kumar), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 7, 531—536 (англ.)

Описаны методы определения и разделения Th и Zr, а также отделения их от других элементов с использованием 2-окси-3-нафтойной к-ты (**I**) и ее ацетил- (**II**), бромо- (**III**), йодо- (**IV**), нитро- (**V**) и нитрозопроизводных (**VI**). Подробно изучены условия осаждения Th и Zr (влияние pH, конц-ии реактивов, т-ры, посторонних ионов) с помощью указанных реактивов. При определении Th или Zr к аликвотной порции анализируемого р-ра, нейтрализованного по конго красному и нагретого до 80°, прибавляют при помешивании 1%-ный р-р реактива (в горячей воде в случае **V** и **VI** и в 75%-ном C_2H_5OH в случае **I—IV**), 1 *мл* 2%-ного р-ра CH_3COONH_4 и нагревают 5 мин. на кипящей водяной бане. Образующийся осадок (желтого цвета в случае **I**, **III** и **IV**, белого в случае **II** и темно-желтого в случае **V** и **VI**) отфильтровывают, промывают горячей водой и спиртом, высушивают при 110°, прокаливают до окислов и взвешивают. Наиболее чувствительными реактивами являются **III**, **IV**, **V** и **VI**. При разделении Th и Zr сначала осаждают Zr с помощью I в присутствии 3,5 н. CH_3COOH, а затем в фильтрате осаждают Th в форме гидроокиси. Отделение Th от редкоземельных элементов возможно осаждением Th с помощью **II**, **III**, **V** и **VI**. Th и Zr можно отделить осаждением их указанными реактивами от Cu, Cd, Bi, Ca, Ba, Sr, Zn, Mg, Cr, Mn, Ni и V. **II**, **III**, **V**

и VI пригодны также для извлечения Th из монацитового песка. Часть V см. РЖХим, 1957, 77367.

Р. Моторкина

35878. Диэтилендиаминцересульфат как титриметрический реактив. IV. Прямые определения с индикаторами. Сингх (Diethylenetetra-ammonium sulphatocerate as volumetric reagent. IV. Direct determination with indicators. Singh Balwant. Res. Bull, Panjab Univ., 1957, № 114, pp. 337—339) (англ.)

Описано прямое определение некоторых восстановителей ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_4Fe(CN)_6$, H_2O_2, KJ, $SnCl_2$, $C_6H_4(OH)_2$, $Na_2S_2O_3$) оксидиметрич. титрованием р-ром диэтилендиаминцересульфата (I). Определяемое в-во растворяют в 20 *мл* воды, добавляют H_2SO_4 до конц-ии 1—2 н. и титруют 0,02 н. р-ром **I**, применяя в качестве индикатора ферроин в случае $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $K_4Fe(CN)_6$, H_2O_2 и KJ, смесь крахмала и KJ в случае $Na_2S_2O_3$. При титровании KJ в р-р вводят 30 *мл* ацетона для связывания выделяющегося J_2. При титровании $SnCl_2$ и $C_6H_4(OH)_2$ к титруемому р-ру добавляют 5 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,75) и в качестве индикатора применяют дифениламин. Получаются вполне удовлетворительные результаты. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 19470. Р. Моторкина

35879. Титриметрическое изучение окислительно-восстановительных реакций. Окисление хлорамином Т. Определение металлов. Сингх, Сони (Volumetric studies in oxidation-reduction reactions. Oxidation with chloramine-T. Determination of metals. Singh Balwant, Soni Sudarshan Kumar. Res. Bull. Panjab Univ., 1957, № 115, pp. 341—344) (англ.)

Описаны методы определения Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} и Al^{3+} оксидиметрич. титрованием тетрароданомеркуриатов Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Hg^{2+} или оксихинолинатов Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} и Al^{3+} р-ром хлорамина Т (I). При определении Cu^{2+}, Zn^{2+} и Co^{2+} каждый из этих катионов осаждают в форме тетрароданомеркуриатов реактивом, содержащим 39 *г* NH_4SCN и 27 *г* $HgCl_2$ в 1 *л*, осадок отфильтровывают через 3 часа, промывают сначала р-ром, содержащим 5 *мл* осадителя в 450 *мл* воды, а затем водой, растворяют в 30 *мл* конц. HCl (конечная конц-ия HCl должна быть 7,75 н.) и титруют 0,1 н. р-ром I в присутствии 5 *мл* 0,02 *М* JCl и 5 *мл* $CHCl_3$ до перехода фиолетовой окраски хлороформного слоя в бледно-желтую. Определение Hg^{2+} производят аналогичным образом, осаждая в форме $Zn[Hg(CNS_4)]$ реактивом, содержащим 39 *г* NH_4SCN и 29 *г* $ZnSO_4$ в 1 *л*. При определении Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} и Al^{3+} каждый из указанных катионов осаждают 2%-ным спирт. р-ром оксихинолина (в случае Al применяют уксуснокислый водн. р-р оксихинолина), осадки растворяют в 4 н. HCl, к р-ру прибавляют 1 *г* KBr, избыток 0,1 н. р-ра I, 10 *мл* 10%-ного р-ра KJ и выделяющийся J_2 оттитровывают 0,05 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала в качестве индикатора. Получаются вполне удовлетворительные результаты.

Р. Моторкина

35880. Аналитическое применение хлорамина Т. I. Определение цинка и магния. Спаку, Ованесян, Гэвэнеску (Contributii la utilizările analitice ale cloraminei T. I. Dozarea zincului şi a magneziului. Spacu P., Ovanesian A., Găvănescu D.), Bul. Inst. politehn. Bucureşti, 1956, 18, № 3—4, 193—197 (рум.; рез. русск., франц.)

Р-р хлорамина Т (I) применен для титриметрич. определения 8-оксихинолина (II) вместо р-ра $KBrO_3 + KBr$ и, следовательно, для косвенного определения катионов, количественно осаждаемых в форме комплексов $(C_9H_6ON)_2M$. При взаимодействии **I** с **II** (2 моля **I** + 1 моль II) в присутствии HCl образуется 5,7-дихлороксихинолин. При определении Zn^{2+} анализируемый р-р, содержащий ~0,04 *г* Zn, разбавляют водой до 100 *мл*, прибавляют 3—5 *г* CH_3COONa и 1 *мл* CH_3COOH (pH 5—6), нагревают до 60—70°, осаждают Zn^{2+} 2%-ным спирт. р-ром **II**, выдерживают в теплом месте 10 мин., осадок отфильтровывают через фильтрующий тигель № 3, промывают теплой водой и растворяют в 5 н. р-ре HCl. К полученному р-ру прибавляют 5—10 *мл* конц. HCl (или 20—30 *мл* лед. CH_3COOH), избыток 0,1 н. (~14,5 *г/л*) р-ра **I**, 1 *г* KJ и оттитровывают выделившийся J_2 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. При определении Mg для создания буферной среды к анализируемому р-ру прибавляют 3—5 *г* NH_4Cl и NH_4OH (pH 8,5) и осаждение ведут при более высокой т-ре (90—100°), осадок промывают слабоаммиачным р-ром. Б. Маноле

35881. Титриметрическое определение фосфатов и металлов в присутствии фосфатов. Часть III. Титриметрическое определение лантана и неодима в присутствии фосфатов. Джендж, Самон (The volumetric determination of phosphates and of metals in the presence of phosphates. Part III. The volumetric determination of lanthanum and neodymium in the presence of phosphates. Genge J. A. R., Salmon J. E.), Lab. Practice, 1957, 6, № 12, 695—696 (англ.)

Описан метод определения La и Nd титрованием комплексоном III (I) после удаления ионов PO_4^{3-} осаждением в форме фосфата Bi. К анализируемому р-ру прибавляют HNO_3 (~4 *мл* конц. HNO_3 на каждые 100 *мл* р-ра) до pH 0,5—1,0, нагревают до 60°, прибавляют избыток (~ 5%) 0,02 *М* $BiOClO_4$ и кипятят. Через несколько часов образовавшийся осадок отфильтровывают и промывают водой. Фильтрат и промывные воды объединяют, добавлением NH_4OH устанавливают pH на уровне 2, прибавляют 0,1%-ный р-р индикатора пирокатехинового фиолетового и избыток Bi оттитровывают 0,01 *М* р-ром **I** до перехода окраски из синей в желтую. К этому же р-ру добавляют определенный объем титрованного р-ра I, pH р-ра устанавливают на уровне 10 и оттитровывают избыток I 0,01 н. р-ром $ZnSO_4$ в присутствии индикатора эриохромового черного Т. Метод дает удовлетворительные результаты при невысоком содержании PO_4^{3-}; точность определения понижается при соотношении $PO_4 : M \geqslant 10 : 1$. По мнению авторов, описанный метод применим также и для определения Er, Y, Sm, Ce и Pr. Часть II см. РЖХим, 1958, 839. Р. Моторкина

35882. Использование окислительных свойств феррицианида в щелочном растворе при спектрофотометрических титрованиях. Бапат, Татвавади (Spectrophotometric titrations with alkaline ferricyanide as a volumetric oxidising agent. Bapat M. G., Tatwawadi S. V.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 21, 557—558 (англ.)

Установлена возможность определения некоторых восстановителей (As_2O_3, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, H_2SeO_3, $Na_2S_2O_3$) оксидиметрич. титрованием р-ром $K_3Fe(CN)_6$ в среде, 5—15%-ной по KOH или NaOH, со спектрофотометрич. определением конечной точки титрования. Титрование $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, H_2SeO_3 и $Na_2S_2O_3$ производят в присутствии OsO_4 в качестве катализатора. As_2O_3 и $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ можно быстро и точно определить также титрованием в среде с меньшей конц-ией щелочи (5—6%). Возможно как титрование стандартного р-ра $K_3Fe(CN)_6$ р-рами определяемых восстановителей до миним. (остающегося затем постоянным) значения оптич. плотности титруемого р-ра при 450—480 *мμ*, так и обратно. При определении малых кол-в H_2SeO_3 наиболее точные результаты дает косвенный метод, заключающийся в йодометрич. титровании H_2SeO_3 р-ром $Na_2S_2O_3$ и в последующем титровании $Na_2S_2O_3$

р-ром $K_3Fe(CN)_6$ (0,001 *г/моль* H_2SeO_4 определяют с ошибкой 1%). Р. Моторкина

35883. **Определение калия и натрия в цементном сырье и изделиях на основе цемента методом пламенной фотометрии. Шауман** (Stanovení draslíku a sodíku plamenným fotometrem v cementářských surovinách a výrobcích. Šauman Z.), Stavivo, 1957, 35, № 12, 483—486 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Обзор. Библ. 30 назв. Ф. Судаков

35884. **Выделение свободного от носителя цезия из смеси продуктов деления соосаждением с дипикриламинатом одновалентного таллия. Ямагата, Ватанабэ** (Carrier-free separation of cesium from fission products by the use of coprecipitation with thallium (I) dipicrylaminate. Yamagata Noboru, Watanabe Sadakata), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 6, 580—583 (англ.)

Из числа продуктов деления (ПД) дипикриламинат Tl^+ (I) соосаждает вместе с радиоактивным Cs(Cs*) также и радиоизотопы редкоземельных элементов $Zr^{95}-Nb^{95}$, $Sr^{90}-Y^{90}$, $Ru^{106}-Rh^{106}$ и U в кол-вах 0,20; 0,73; 0,53; 0,38 и 56,8% соответственно. Поэтому перед выделением Cs* с **I** необходима предварительная очистка исходного материала от мешающих ПД. Рекомендуется следующая последовательность операций. 1. Удаление мешающих ПД. В пробу исходного р-ра (не содержащего K, Rb и U) вносят в форме нитратов 20 *мг* Fe^{3+} и 5 *мг* Sr^{2+}, прибавляют NaOH до pH 8—9 (по тимоловому синему) и 1 *мл* 1 *M* Na_2CO_3; мешающие ПД соосаждаются при этом с $Fe(OH)_3$ и $SrCO_3$. 2. Соосаждение Cs* с **I**. К фильтрату от предыдущей операции прибавляют избыток 3%-ного водн. р-ра дипикриламината Na и по каплям 1 *мл* 0,1 н. $TlNO_3$, перемешивают 30 мин. при 0°, осадок **I** отфильтровывают и промывают сначала ледяной водой (2 *мл*), затем охлажденным до 0° диэтиловым эфиром (2 *мл*). 3. Отделение Cs* от иона носителя. Осадок **I** растворяют в 5—10 *мл* метилизобутилкетона (**II**), добавляют 1 *мл* хлорной воды, 5—10 *мл* 2 н. HCl (для разложения **I** и окисления Tl^+ до Tl^{3+}, с которым Cs* не соосаждается) и сильно встряхивают в течение 1 мин. Эту операцию повторяют дважды. Cs* остается в водн. слое, дипикриламин и Tl^{3+} экстрагируются в **II**. Водн. слой отделяют и выпаривают досуха. Общий коэф. очистки Cs* от посторонних ПД составляет $\sim 10^4$; степень извлечения Cs* достигает ~ 90%. Отделение Cs* от Tl^+ методом катионного обмена дает неудовлетворительные результаты; метод анионного обмена на смоле дауэкс 1 для отделения Cs* от Tl^{3+} в среде конц. HCl признан удовлетворительным, однако описанный выше метод экстракции проще. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 28398.

А. Горюнов

35885. **Отделение следовых количеств цезия от больших количеств калия или аммония соосаждением с хлороплатинатом одновалентного таллия. Ямагата, Тадзима** (Separation of a trace amount of cesium from large amounts of potassium or ammonium by coprecipitation with thallium (I) chloroplatinate. Yamagata Noboru, Tajima Eisaku), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 6, 674—675 (англ.)

Установлена возможность отделения Cs^+ от K^+ или NH_4^+ соосаждением с Tl_2PtCl_4 по методике, описанной ранее (РЖХим, 1958, 28398). Свободный от носителя Cs^{137} или гаммовые кол-ва Cs можно отделить от 0,1 *мг* K в р-ре хлоридов или нитратов с выходом 80%. Осажденный Tl_2PtCl_4 растворяют в горячей HCl, содержащей Cl_2, р-р кипятят, доводят конц-ию HCl до 2 н. и пропускают через колонку (5 × 50 *мм*) с анионитом дауэкс 1 или X = 8. Элюент содержит 100% соосажденного Cs и следы Tl. Р. Моторкина

35886. **Определение золота в морской воде радиоактивационным методом. Хаммел** (Determination of gold in sea water by radioactivation analysis. Hummel R. W.), Analyst, 1957, **82**, № 976, 483—488 (англ.)

4—6 *мл* анализируемой воды, отобранной в кварцевые сосуды на различных расстояниях от берегов Англии, облучают нейтронами одновременно со стандартным р-ром Au. Сосуды после облучения промывают 10%-ной HCl и царской водкой, содержащей носитель (неактивное Au). Из полученного р-ра извлекают Au этилацетатом, отгоняют этилацетат, растворяют остаток в царской водке и высаживают металлич. Au. Эту операцию повторяют дважды. Конечный осадок наносят на Al-пластинку и измеряют активность Au^{198} на торцовом счетчике. Описанным методом определяют 3—5 γ Au в 1 $м^3$ воды. Установлено, что содержание Au уменьшается (от 400 до 15 $γ/м^3$) с увеличением расстояния от берега и, повидимому, зависит от содержания в морской воде органич. в-в. Л. Сазонов

35887. **Распределение соединений металлов с 8-оксихинолином между водой и органическими растворителями. Сообщение 3. Фотометрическое определение магния после экстрагирования оксихинолината магния хлороформом в присутствии аминов. Умланд, Гофман** (Über die Verteilung von Metall-8-Oxychinolin-Verbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln. 3. Mitt. Photometrische Bestimmung des Magnesiums nach Extraktion seines Oxinates mit Chloroform bei Gegenwart von Aminen. Umland Fritz, Hoffmann Werner), Analyt. Chim. Acta, 1957, **17**, № 2, 234—246 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучена экстракция оксихинолината Mg (**I**) хлороформом из водн. р-ров. При обычных условиях **I** не экстрагируется неполярными органич. р-рителями. Однако **I** количественно экстрагируется из 0,1%-ного (0,007 *м*) водн. р-ра хлороформом, содержащим 2% *н*-бутиламина при pH 10,5—13,6, причем наиболее благоприятно экстракция протекает при pH 11,0 ± 0,5. Хлороформный р-р **I** имеет максимум светопоглощения при 380 *мμ*. Мол. коэф. экстинкции при 380 *мμ* и кювете 1 *см* равен 5600, а при применении фильтрофотометра «Elko II» с светофильтром S382 и стеклянной кюветой равен 5620 ± 80. Окраска устойчива в течение > 2 час. Закон Бера соблюдается при 10^{-5}—10^{-4} *M* (0,4—2,5 γ/*мл* Mg). Экстракции **I** мешает присутствие сульфосалициловой к-ты и F^-. Ацетат-, оксалат-цитрат-ионы, а также значительные кол-ва CN^-, SO_4^{2-}, Cl^-, PO_4^{3-} и NO_3^- не мешают экстракции **I** при pH 11,0—11,5. При определении Mg его предварительно отделяют от больших кол-в Pd, Sn, Tl, Se редкоземельных элементов In, Ga, Fe, Pb, Zr, Hf, Th, Bi, Nb, Ta, Mn, Co, Al, Zn, Cd и Al (описаны способы отделения). Затем к аликвотной порции нейтр. или слабокислого анализируемого р-ра (20—200 γ Mg) в делительной воронке емк. 150 *мл* прибавляют 5 *мл* 1 н. р-ра тартрата K и Na и 1—3 *мл* пергидроля (в присутствии V, Ti), разбавляют водой до ~ 40 *мл*, нейтрализуют 1 н. р-ром NH_4OH (~ 4 *мл*) до pH 9, встряхивают несколько раз с ~ 20 *мл* 0,1%-ного хлороформного р-ра оксихинолина (**II**) до полного обесцвечивания водн. р-ра, добавляют NH_4OH до pH 10,5—11,5 и продолжают экстрагирование для удаления Zr, Se и редкоземельных элементов. Для маскирования оставшихся в р-ре элементов добавляют 0,5—1 *г* твердого KCN, вводят 1 *мл н*-бутиламина, встряхивают, устанавливают pH на уровне 11,0 ± 0,5, добавляют 50 *мл* хлороформного р-ра **II** и встряхивают 1 мин. Слой $CHCl_3$ отделяют, сушат над Na_2SO_4 и фотометрируют при 380 *мμ*. Если экстрагирование проводят при pH > 11,5, то добавляют 20 *мл* хлороформного р-ра **II**,

встряхивают 30 сек., сливают слой $CHCl_3$ и операцию повторяют дважды. К 40 *мл* хлороформного р-ра добавляют 2 *мл* CH_3OH, разбавляют хлороформом до 50 *мл* и фотометрируют при 380 *мμ*. Продолжительность определения $\leqslant$ 1 часа. Воспроизводимость результатов определения 0,4—2,5 γ Mg в р-рах чистых солей ± 0,7%. Определяемый минимум 0,05 γ/*мл* Mg (ошибка ±10%). Метод позволяет одновременно определять в хлороформных вытяжках при pH 9 (или pH 5) Fe (фотометрируют при 580 *мμ*). Метод применен к анализу кальцита, Al-сплавов и цинка. Сообщение 2 см. РЖХим, 1958, 35900. Л. Горин

35888. **Весовое определение магния в виде $KMgF_3$ в присутствии никеля, кобальта, цинка, меди и марганца. Ташходжаев А. Т., Талипов Ш. Т.,** Уч. зап. Бухарск. гос. пед. ин-та, Ташкент, 1957, 143—148

Установлена возможность применения описанного ранее (Талипов Ш. Т., Софейкова З. Т., Тр. САГУ им. В. И. Ленина, 1952, 95) весового метода определения Mg к анализу Mg-Al-сплавов и для определения Mg в присутствии Ni, Co, Zn и Mn. Показано, что промывание осадка $KMgF_3$ наиболее целесообразно производить 70%-ным C_2H_5OH. Приведены результаты определения состава осадка (Mg определяли фосфатным методом, F — по методу Штарка, K — по разности), выражающегося ф-лой $KMgF_3$. В точности предлагаемый авторами метод не уступает фосфатному и оксихинолиновому. Описана методика выделения Mg из бинарных смесей с Ni, Co и Zn в аммиачных и с Mn в сернокислых р-рах. Р. Моторкина

35889. **Титриметрический метод определения стронция. Спаку, Попеску** (O metodă volumetrică pentru dozarea stronţiului. Spacu P., Popescu F.), Bul. Inst. politehn. Bucureşti, 1956, **18**, № 3-4, 185—187 (рум.; рез. русск., франц.)

Описан метод, основанный на осаждении Sr^{2+} в форме $Sr(JO_3)_2$ и оттитровывании избытка JO_3^- р-ром $Na_2S_2O_3$. К 10—20 *мл* ~0,1 *M* $Sr(NO_3)_2$ прибавляют 25 *мл* 0,1 н. KJO_3, 20 *мл* C_2H_5OH (для уменьшения растворимости осадка $Sr(JO_3)_2$) разбавляют водой до 100 *мл* и хорошо перемешивают. К аликвотной порции жидкости над осадком (после фильтрования) прибавляют 100 *мл* воды, 0,5 *г* KJ и 5 *мл* 2 н. H_2SO_4 и оттитровывают выделившийся J_2 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Ошибка определения $\leqslant$0,1%. Б. Маноле

35890. **Спектральное определение стронция в минералах. Тухолка-Шмея** (Spektrograficzna metoda oznaczania strontu w minerałach. Tuchołka-Szmeja Barbara), Chem. analit., 1956, **1**, № 4, 255—262 (польск.; рез. русск., англ.)

Спектры возбуждают в ацетилено-воздушном пламени с применением горелки и распылителя Цейсса (модель III) и регистрируют на спектрографе Q-24. Установлено, что в присутствии Mg и Ca интенсивность линии Sr 4607,3 A понижается. Вследствие этого Ca и Mg предварительно отделяют от Sr. Перед анализом ориентировочно устанавливают содержание Sr путем возбуждения спектра в дуге переменного тока при испарении из углубления угольного электрода. Калибровочный график строят в координатах lg конц-ии, lg отклонений микрофотометра. A. Hulanicki

35891. **Определение стронция в рудах по методу спектрофотометрии пламени. Полуэктов Н. С., Никонова М. П., Лейдерман Ц. А., Лауэр Г. С.,** Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 6, 699—703 (рез. англ.)

При определении Si применен спектрофотометр, сконструированный авторами на основе монохроматора УМ-2, к которому смонтирована приставка с фотоумножителем ФЭУ-19 и зеркальным гальванометром. Спектры возбуждают в ацетилено-воздушном пламени. Анализ производят по линии Sr 460,7 *мμ*; определяемая конц-ия Sr 0,1—0,07 γ/*мл* на 1 деление гальванометра. Ширина щелей 0,1 *мм*. Излучение только пламени (без Sr) эквивалентно 6 γ/*мл* Sr. Напряжение на фотоумножителе 1800 *в*. Градуировочный график прямолинеен до 100 γ/*мл* Sr. Установлено, что при фотометрировании в указанных условиях конц-ии мешающих элементов должны быть во много раз больше конц-ии Sr, чтобы вызвать такой же отсчет, как и р-р соли Sr. Найденные соотношения конц-ий (факторы специфичности) равны для Ca и Ba 11 000, для Na 8500 и для K 2600. В присутствии HNO_3, H_2SO_4, HCl, H_3PO_4 и Al интенсивность излучения Sr понижается, а в присутствии CH_3COOH повышается. При определении $\geqslant$0,1% Sr в карбонатно-сульфатных минералах пробу сплавляют с K_2CO_3 и Na_2CO_3, плав растворяют в HCl, в полученном р-ре аммиаком осаждают мешающие элементы и фильтрат используют для фотометрирования; одновременно фотометрируют 2 стандартных р-ра. Для устранения влияния переменных кол-в Ca в фотометрируемые р-ры вводят NH_4Cl. При определении малых кол-в Sr (от тысячных долей %) для устранения влияния переменных кол-в в Ca к фотометрируемым р-рам добавляют Ca^{2+} (30 *мг/мл* CaO). Ошибка анализа при средних конц-иях Ca составляет 3—5%. Г. Кибисов

35892. **Пламеннофотометрический анализ природных вод. V. Определение стронция. Валори, Савоини** (La fotométria di fiamma nell'analisi delle acque naturali. Nota V. Determinazione dello stronzio. Valori Piero, Savoini Franco), Nuovi ann. igiene e microbiol., 1957, **8**, № 5, 491—506 (итал.; рез. англ.)

Фотометрирование Sr производят не спектрофотометре Бекмана DU с применением распылителя 9220 при 4610 A. Спектр возбуждают в водородно-кислородным пламени при давлении O_2 0,7 и H_2 0,35 *кг/см²*. Интенсивность (*I*) излучения Sr не пропорциональна конц-ии, но изменяется в зависимости от кол-в присутствующих компонентов. *I* возрастает пропорционально конц-ии Na, K и Ca и тем больше, чем меньше конц-ия Sr. Mg влияет слабо. Li уменьшает *I* при 0,0002% Sr, не влияет при 0,0004% и несколько увеличивает *I* при 0,0008%. Анионы SO_4^{2-} и Cl^- уменьшают *I*; CO_2 не оказывает влияния. Указанные помехи устраняют добавлением к пробе буфера, составленного из насыщ. р-ров солей NaCl, KCl, $CaCl_2$ и $MgCl_2$, и внесением поправки на излучение при 4540 A. Градуировочный график строят по стандартным р-рам, содержащим 0—0,001% Sr. При определении Sr к 10 *мл* анализируемого и 10 *мл* стандартного р-ров прибавляют по 2 *мл* буферного р-ра (смешивают 10, 5, 8 и 7 *мл* насыщ. р-ров NaCl, KCl, $CaCl_2$ и $MgCl_2$ соответственно и разбавляют бидистил. водой до 100 *мл*) и разбавляют бидистил. водой до 25 *мл*. Для измерения фона служит р-р, приготовленный разбавлением 2 *мл* буферного р-ра бидистил. водой до 25 *мл* и не содержащий Sr. Кол-во Sr находят по графику по разности средних величин, полученных измерением *I* при 4610 и 4540 A. Описанным методом быстро определяют $>$0,00005% Sr с удовлетворительной точностью. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 24734. Е. Шпитальная

35893. **К определению бария в силикатных породах. Шоу** (Some aspects of the determination of barium in silicate rocks. Shaw D. M.), Spectrochim. acta, 1957, **10**, № 1, 125—127 (англ.)

Рассмотрена возможность определения Ba в глинистых сланцах. Синтетич. эталоны готовят смешением SiO_2, Al_2O_3, KCl в соотношении 5 : 3 : 1 и $BaCO_3$. Отдельно приготовляют смесь графитового порошка и La_2O_3 с содержанием 0,25% La, который служит внутренним стандартом. Эталоны и пробы смешивают

с графитовым порошком в соотношении 1 : 1. При анализе 10 *мг* смеси помещают в кратер угольного электрода и прокаливают 15 мин. при т-ре красного каления для устранения различия в свойствах проб и эталонов. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока при 8*а* и фотографируют при экспозиции 17—19 сек. на дифракционном спектрографе при дисперсии 5,2 Å/*мм* в 1-м порядке и со щелью 0,02 *мм*. Аналитич. линии Ba 4934 — La 4921 Å. Градуировочные графики строят в координатах $\lg I_{Ba}/I_{La}$, $\lg C$ с учетом фона. На результаты анализа заметное влияние оказывает валовый состав проб. Установлено, что добавление к эталонам 5% Fe_2O_3 усиливает интенсивность линии La и обеспечивает получение результатов, хорошо согласующихся с данными весового метода. Ошибка анализа ±20%. Л. Капорский

35894. **Определение цинка в растениях и почвах. Вардьер, Стейн, Ив** (Determination of zinc in plants and soils. Verdier E. T., Steyn W. J. A., Eve D. J.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 5, 354—360 (англ.)

Проведено сравнительное изучение дитизонового (фотометрич.) и полярографич. методов определения Zn. Дитизоновый метод (Cowling H., Miller E. J., Ind. Eng. Chem., Anal. ed., 1943, **15**, 754) значительно улучшен. Установлено, что оптимальный pH при экстрагировании дитизоната Zn с помощью CCl_4 находится в пределах 9—9,5. Фотометрирование при 520 *мμ* дает лучшие результаты, чем фотометрирование при обычно используемой области спектра 535—540 *мμ*. Усовершенствована также техника определения. Модифицированным дитизоновым методом можно производить до 24 определений в растениях и почвах в течение одного рабочего дня. В полярографич. методе определения Zn (Stout P. R. и др., Collection Czechoslov. Chem. Communs, 1938, **10**, 129) в качестве фона вместо 1 *M* KSCN (устраняющего мешающее влияние Cu, Pb, Cd, Ni и Co) использована смесь 0,4 *M* NaF + + 0,062 *M* KSCN, позволяющая устранять мешающее влияние значительно большего числа элементов, в том числе и Fe(3+). Оба модифицированных метода обладают высокой точностью и пригодны для определения Zn в растениях и почвах. При спектрофотометрич. определении 30 γ Zn (спектрофотометр Бекмана DU) средняя ошибка составляет 1,68%. Полярографич. метод имеет меньшую точность (средняя ошибка 4%), но более прост и быстр. А. Немодрук

35895. **Титриметрический метод определения кадмия. Спаку, Ованесян, Гэвэнеску** (Metodă volumetrică pentru dozarea cadmiului. Spacu P., Ovanesian A., Găvănescu D.), Bul. Inst. politehn. Bucureşti, 1956, **18**, № 1-2, 55—58 (рум.; рез. русск., франц.)

Описан метод, основанный на осаждении Cd^{2+} в форме $CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$ в нейтр. среде и на последующем перманганатометрич. определении избытка $C_2O_4^{-}$. При большом избытке $Na_2C_2O_4$ (> 10%) образуется комплексное соединение $CdNa_2(C_2O_4)_2$, растворимое в воде. Наличие в р-ре значительных кол-в аммонийных и щел. солей также способствует растворению осадка $CdC_2O_4 \cdot 3H_2O$. К анализируемому р-ру, содержащему 0,1—0,2 *г* Cd, прибавляют 0,1 н. $Na_2C_2O_4$, разбавляют водой до 50 или 100 *мл*, хорошо перемешивают, выдерживают 5—10 мин. и фильтруют. 25 *мл* полученного фильтрата разбавляют водой (50—60 *мл*), подкисляют 20%-ной H_2SO_4 (5—6 *мл*) и избыток $Na_2C_2O_4$ оттитровывают 0,1 н. р-ром $KMnO_4$. Продолжительность определения ~20 мин. Определению мешает Cl^-. Б. Маноле

35896. **Кондуктометрический метод определения алюминия. Пасовская Г. Б.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 6, 760—761 (рез. англ.)

Описан кондуктометрич. метод определения Al в р-рах чистых солей, в р-рах, содержащих Fe^{3+}, в металлич Al и Al-сплавах, основанный на связывании Al в прочный комплекс с $C_2O_4^{2-}$ и оттитровывании избытка $C_2O_4^{2-}$ р-ром Ca^{2+}. К 5 *мл* 0,05 н. $Na_2C_2O_4$ прибавляют определенный объем анализируемого р-ра, содержащего 30—900 *мг* Al, 0,5 *мл* насыщ. р-ра метилового фиолетового и некоторое кол-во хорошо отмытого сухого растертого осадка CaC_2O_4, перемешивают и избыток $C_2O_4^{2-}$ оттитровывают кондуктометрически р-ром $Ca(NO_3)_2$. Ионы Fe^{3+} удаляют из р-ра несколько видоизмененным тиосульфатным методом О. В. Даценко и Ю. И. Усатенко (Заводск. лаборатория, 1951, **18**, 817). Результаты определения Al описанным методом удовлетворительно совпадают с данными аммиачного метода. Р. Моторкина

35897. **Быстрое определение алюминия в цинковых сплавах. Какита, Хосоя, Амано** (Kakita Yachiyo, Hosoya Minoru, Amano Minoru), Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1957, **21**, № 9, 551—554 (японск.; рез. англ.)

Описан быстрый метод определения ~4% Al в Zn-сплавах без предварительного отделения Al от других элементов. Предварительно Zn, Fe, Cu, Cd и другие элементы, осаждаемые оксихинолином совместно с Al, маскируют с помощью KCN, а Mg — с помощью комплексона III. Затем Al осаждают оксихинолином и определяют весовым или броматометрич. методами. Для получения хороших результатов описанным методом в р-р необходимо вводить большой избыток KCN, так как в присутствии больших кол-в оксихинолина наблюдается частичное разложение цианидного комплекса Zn. Резюме авторов

35898. **Определение индия в породах и минералах радиоактивационным методом. Смейлс, Смит, Эрвинг** (Determination of indium in rocks and minerals by radioactivation. Smales A. A., Smit J. van R., Irving H.), Analyst, 1957, **82**, № 977, 539—549 (англ.)

При определении In использованы In^{114} и In^{116}. Анализируемую пробу облучают нейтронами одновременно с 0,2 *мл* стандартного р-ра, содержащего 15 *мг/л* In. Облученную пробу сплавляют с Na_2O_2, плав растворяют в воде, к полученному р-ру прибавляют носитель (1,5 *г* металлич. In растворяют в разб. HCl и разбавляют водой до 500 *мл*; 1 *мл* полученного р-ра содержит 3 *мг* In), и очищают In от различных примесей комбинированным методом осаждения (In осаждают в форме гидроокиси или сульфида) и экстракции. Активность конечного осадка оксихинолината In измеряют на счетчике с автоматич. записью результатов. Мешающее влияние примесей Sn и U, из которых при облучении получаются In^{114} и In^{116} по р-циям $Sn(n, p)In$ и $Sn(\gamma, p)In$ или делением U, определяют спец. опытами. Описанным методом определяют $3 \cdot 10^{-9}$ *г* In с ошибкой 10%. Л. Сазонов

35899. **Определение индия в цилиндрите нейтронноактивационным и другими методами. Эрвинг, Смит, Самон** (Determination of indium in cylindrite by neutron-activation analysis and other methods. Irving H., Smit J. van R., Salmon L.), Analyst, 1957, **82**, № 977, 549—558 (англ.)

Определение In активационным методом проводили с последующим хим. выделением In из облученной пробы и без хим. выделения In, причем в 1-м случае использовали In^{114} или In^{116}. Облучение производили потоком 10 нейтронов/*см²*/*сек* в течение 15 мин. при использовании In^{114} и 15 сек. при использовании In^{116}. В обоих случаях активность облученных проб сравнивали с активностью стандартных р-ров In, облученных в тех же условиях. При определении In без хим. выделения варьированием продолжительности

облучения и «охлаждения» удается максимально исключить мешающее влияние других примесей. Исследована возможность определения In на γ-спектрометре по γ-излучению изомера In^{116}. Сравнением спектров пробы и стандарта можно рассчитать содержание In по соответствующим пикам. Хим. выделение In из цилиндрита включает экстрагирования р-рами HCl, дитизона и 8-оксихинолина. Конечные результаты, полученные фотометрированием In в форме оксихинолинатного комплекса (при 400 *мμ*), совпадают с данными радиометрич. метода. Sb и Sn перед экстрагированием In отгоняют в форме бромидов, а Pb отделяют осаждением в форме сульфата.

Л. Сазонов

35900. **Распределение соединений металлов с 8-оксихинолином между водой и органическими растворителями. Сообщение 2. 8-оксихинолин и оксихинолинат скандия в системе вода — бензол. Умланд, Пухельт** (Über die Verteilung von Metall-8-Oxychinolinverbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln. 2. Mitt. Untersuchungen über 8-Oxychinolin und Scandiumoxinat im System Wasser — Benzol. Umland Fritz, Puchelt Harald), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 4, 334—345 (нем.; рез. франц., англ.)

Изучена экстракция 8-оксихинолина (I) и оксихинолината SC (II) в $CHCl_3$, бензол и метилпропилкетон. I почти количественно извлекается бензолом из водн. р-ров при pH 5—10. Определены коэф. распределения I при различных pH и вычислены константы диссоциации I (*K*(дис.) $10^{-9,6}$ при pH 2,73; *K* (дис.) $10^{-5,33}$ при pH 12,20). Бензольный р-р I имеет максимум светопоглощения при 316—317 *мμ*; мол. коэф. экстинкции при 20° равен 2695(±8). II при pH < 5 бензолом не экстрагируется; при pH 5—9,7 экстрагируется не количественно и при pH 9,7—10,5 практически полностью переходит в органич. слой. II следует экстрагировать сразу после осаждения, так как при стоянии происходит гидролиз II. Р-р II в бензоле устойчив в течение нескольких часов, даже при соприкосновении с водн. фазой. Вследствие гидролиза II экстракция II возможна при соотношении II : I = =1 : 5, колич. экстракция при II : I = 1 : 20. Экстрагированию не мешают SO_4^{2-} и SCN^- даже при больших конц-иях; тартраты мешают при соотношении Sc : тартрат $> 1:1$; PO_4^{3-} мешает. Бензольный р-р II имеет максимумы светопоглощения при 317 и 375 *мμ*; мол. коэф. экстинкции равен 6900 при 378 *мμ* (мол. коэф. экстинкции I при 378 *мμ* равен 1,4). Закон Бера соблюдается при 0,45—4,5 γ/*мл* Sc. На основании полученных результатов разработан метод определения Sc. К анализируемому р-ру Sc (в форме хлорида, нитрата или сульфата) прибавляют разб. р-р NaOH до pH ~6, 1 *мл* 0,1 *M* солянокислого р-ра **I**, перемешивают, прибавляют 10 *мл* 0,5 н. NH_4OH и разбавляют водой до 50 *мл*. Образующийся **II** экстрагируют бензолом (50 *мл*), экстракт фильтруют через сухой фильтр и фотометрируют со светофильтром S38E. Описанным методом определяют 28—170 γ Sc после отделения Sc (осаждением на Y_2O_3, используемой в качестве носителя) от 300—4000-кратных кол-в Fe, Al, Ti, Be и Mn с ошибкой +14%. Сообщение 1 см. РЖХимБх, 1956, 5240.

Н. Платэ

35901. **Определение церия окислением смесью хлорной и серной кислот. Патнайк, Сингх, Чиранджиби** (Estimation of cerium by oxidation with perchloric and sulphuric acid mixture. Patnaik D., Singh K., Chiranjeebi A.), Current. Sci., 1957, **26**, № 10, 320—321 (англ.)

Описан быстрый метод окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} в различных солях Ce^{3+} (в том числе и органич.) выпариванием анализируемой пробы со смесью $HClO_4$ и H_2SO_4 с последующим титриметрич. определением Ce. К анализируемой соли Ce (в твердом виде или в р-ре) прибавляют 5 *мл* 70%-ной $HClO_4$ и 10 *мл* конц. H_2SO_4, выпаривают до появления паров SO_3 и окрашивания р-ра в оранжевый цвет, разбавляют водой, прибавляют титрованный р-р соли Мора и оттитровывают избыток соли Мора р-ром $KMnO_4$. Описанный метод дает результаты, удовлетворительно совпадающие с данными обычно применяемого метода окисления Ce персульфатом аммония, и имеет преимущество в быстроте.

Р. Моторкина

35902. **Открытие германия во флотационном концентрате методом хроматографии. Ге** (Ricerca cromatografica del germanio in un concentrato di flottazione. Ghe Anna Maria), Ann. chimica, 1957, **47**, № 9, 1005—1012 (итал.)

Для открытия Ge во флотационном концентрате предложен метод радиальной хроматографии (на кружках бумаги ватман № 1 диам. 18,5 *см*). Изучена возможность применения в качестве проявителей смесей: коллидин-0,4 н. HNO_3; ацетоуксусный эфир-*н*-C_4H_9OH-конц. HCl; ацетилацетон-*н*-C_4H_9OH-конц. HCl (смесь *A*). Установлено, что наилучшие результаты получаются при употреблении смеси *A*, содержащей 12—18% конц. HCl. Для опрыскивания хроматограммы использован фенилфлуорон. Метод применим для открытия ~1% Ge в концентратах, содержащих Al, Pb, As, Zn, Cd, In и Fe, после растворения навески концентрата в HCl, выпаривания с HNO_3 и растворения полученного остатка в разб. HCl (1 : 1).

Т. Леви

35903. **Титриметрическое определение олова в титане и его сплавах. Чаллис, Джонс** (The volumetric determination of tin in titanium and its alloys. Challis H. J. G., Jones J. T.), Analyst, 1957, **82**, № 979, 658—663 (англ.)

Для определения Sn в Ti и Ti-сплавах, содержащих $> 0{,}2\%$ Sn, в присутствии других легирующих элементов (Al, Cr, Fe, Mn, V, Cu, W) применен метод прямого восстановления Sn гипофосфитом Na с последующим титрованием р-ром KJO_3. Навеску сплава (~ 0,5 *г*) растворяют при слабом нагревании в 30 *мл* H_2SO_4 (1 : 4), добавляют небольшой избыток конц. HNO_3, нагревают до полного растворения Sn и выпаривают до появления паров SO_3. Остаток растворяют в 50 *мл* воды, прибавляют 50 *мл* конц. HCl, 1 *мл* насыщ. р-ра Hg_2Cl_2 и 5 *г* NaH_2PO_2, слегка подогревают в течение 15 мин. (колба закрыта пробкой с отводной трубкой, опущенной в 40%-ный р-р $NaHCO_3$), охлаждают, прибавляют 2 *г* KJ, 5 *мл* 1%-ного р-ра крахмала и титруют 0,02 н. р-ром KJO_3 до синей окраски. Если сплав содержит 0,2—0,002% Sn, то навеску увеличивают до 10 *г* и производят предварительное выделение Sn осаждением сероводородом в лимоннокислой среде в присутствии Cd^{2+} как носителя. Осадок сульфидов растворяют в теплой конц. HCl, прибавляют 1 *мл* р-ра $TiSO_4$ (0,5 *г* Ti растворяют в 30 *мл* H_2SO_4 (1 : 4)), 1 *мл* насыщ. р-ра Hg_2Cl_2, 50 *мл* воды и 5 *г* NaH_2PO_2 и восстановленное Sn оттитровывают 0,005 н. р-ром KJO_3. Если кол-во Cu в сплаве сравнимо с кол-вом Sn, то Sn выделяют из объединенного осадка сульфидов обработкой $(NH_4)_2S$ и определяют в полученном фильтрате. Так как перечисленные выше легирующие элементы не мешают определению Sn по данному методу, то этот метод имеет определенное преимущество перед другими методами, в которых Cu, Mo и V мешают определению Sn. Метод прост, быстр, точен и пригоден для серийных контрольных анализов.

А. Горюнов

35904. **Новый метод определения сульфидного олова в рудах. Зверев Л. В., Петрова Н. В.,** Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 12, 1403—1405

Метод основан на том, что при обработке Sn-руд

элементарным галоидом (Cl_2, Br_2) в среде CCl_4 станниновое-сульфидное Sn галоидируется и образующееся галоидное Sn растворяется в CCl_4, а окисное-касситеритовое Sn не галоидируются и остается в нерастворимом остатке. Добавление к CCl_4 небольшого кол-ва элементарной S ускоряет галоидирование и обеспечивает практически полное извлечение в р-р Sn, связанного со станнином. При определении сульфидного Sn в рудах и продуктах обогащения к 0,5—2 *г* тонкоизмельченной пробы прибавляют 1 *г* элементарной S, 25 *мл* CCl_4 и 10 *мл* Br_2 и перемешивают 2,5 часа без нагревания. Полученный р-р фильтруют через сухой или смоченный CCl_4 бумажный фильтр, осадок промывают несколько раз с помощью CCl_4 (остаток на фильтре используют для прямого определения окисленного Sn), соединенные фильтрат и промывные воды ($\sim$50 *мл*) встряхивают в делительной воронке 30 мин. с равным объемом H_2SO_4 (1 : 1) и после отделения от органич. фазы в сернокислом р-ре определяют Sn йодометрически. Описанный метод проверен при анализе ряда синтетич. препаратов и образце чистого станнина из месторождения Эрцгебирге-Циннвальд, содержащего 14,6% Sn, и применим для анализа руд и продуктов их обогащения.

А. Зозуля

35905. **Определение малых количеств свинца в чистых металлах и ферросплавах. Надежина Л. С., Разумова В. П.,** Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 6, 731—735 (рез. англ.)

Изучено полярографич. поведение Pb на фоне комплексона III (I) при различных pH и конц-ии I. Разработан быстрый метод концентрирования малых кол-в Pb соосаждением с $SrSO_4$ и последующего определения 0,01—0,002% Pb в сталях, меди, хроме и других объектах. При pH 3,5 и конц-ии I 0,1% между высотой волны и конц-ией Pb существует прямо пропорциональная зависимость, что дает возможность определять Pb методом добавок. При анализе 5—10 *г* образца растворяют при нагревании в H_2SO_4 (1 : 4) ($\sim$ 20 *мл* на каждый *г* навески), добавляют 20—25 *мл* воды, кипятят 2—3 мин., прибавляют по каплям HNO_3 (уд. в. 1,4) и 1—2 *мл* избытка HNO_3, кипятят и упаривают до появления паров SO_3. Остаток растворяют в 200 *мл* горячей воды, прибавляют (при содержании <1% Mo и W) 10 *мл* 1%-ного р-ра $Sr(NO_3)_2$, через 2—3 часа отфильтровывают осадок и растворяют в 3%-ном р-ре I в 2 н. NaOH. Полученный р-р нейтрализуют соляной к-той по метиловому оранжевому, разбавляют водой до 25 *мл* и перемешивают. 10 *мл* полученного р-ра помещают в электролизер, пропускают CO_2 в течение 2 мин., полярографируют, вводят добавку стандартного р-ра Pb и снова полярографируют. В случае высокого содержания W, Mo и V проводят дополнительное отделение этих элементов осаждением с помощью Na_2CO_3 перед концентрированием Pb соосаждением с $SrSO_4$. Чувствительность метода 0,002 *мг/мл* Pb (или 0,001% Pb) при навеске 10 *г*. Продолжительность определения 3—5 час. Р. Моторкина

35906. **Колориметрическое определение циркония с фенилфлуороном. Жаровский Ф. Г., Пилипенко А. Т.,** Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 12, 1407—1410

Изучена р-ция Zr^{4+} с фенилфлуороном (2,3,7-триокси-9-фенил-6-флуороном) (I). I образует с Zr^{4+} фенилфлуоронат Zr (II), ярко-красного цвета, малорастворимый в воде и хорошо растворимый в этиловом, бутиловом и изоамиловом спиртах, бутилформиате, метилэтилкетоне и циклогексаноне. Интенсивность окраски р-ра, прямо пропорциональная содержанию Zr, в присутствии желатины устойчива в течение >4 час.; максимум светопоглощения р-ра находится при 535 *мμ*. Р-ция образования II протекает наиболее полно в 0,4—0,5 н. HCl. Состав II выражается ф-лой $Zr(C_{19}O_5H_{11})_4$ (определен методом изомолярных серий). Открываемый минимум (ОМ) в р-ре HCl или HNO_3 0,32 γ/*мл* Zr, в р-ре H_2SO_4 2,4 γ/*мл* Zr; при добавлении к анализируемому р-ру 1—2 *мл* CCl_4 ОМ для тех же р-ров равен соответственно 0,12 γ/*мл* и 0,8 γ/*мл* Zr. Открытию Zr мешают H_3PO_4, HF; Fe(3+), Cr(3+), Ti(4+), Co(2+), Ni(2+), Cu(2+), Bi(3+), Ag(1+), V(5+), Mo(6+) и W(6+) мешают при соотношении M : Zr, равном соответственно 50, 200, 3, 200, 500, 200, 50, 300, 100, 1 и 5; определению Zr мешают ионы, имеющие собственную окраску, а также Ti, Sn, Sb, Ta, Nb и Hf. При определении Zr в сплавах 0,05—0,5 *г* навески (0,01—0,5 *мг* Zr) растворяют сначала на холоду, а затем при нагревании в 10 *мл* HCl (1 : 1), прибавляют по каплям 1 *мл* HNO_3 до просветления р-ра, нагревают до удаления окислов N, разбавляют водой до 50 *мл* и перемешивают. Отбирают 2 аликвотные порции р-ра по 5 и 10 *мл*, одну из них помещают в колбу емк. 25 *мл*, а другую — в конич. колбу. В конич. колбе определяют кислотность р-ра титрованием 0,1 н. р-ром щелочи (по метиловому оранжевому). Затем к аликвотной порции р-ра в колбе емк. 25 *мл* прибавляют 2 н. р-р к-ты или щелочи до конц-ии конечного р-ра 0,5 н. по HCl, при перемешивании прибавляют 1 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины, 5 *мл* 0,03%-ного спирт. р-ра I, разбавляют водой до метки и фотометрируют через 20 мин. при 535 *мμ*.

А. Зозуля

35907. **Определение циркония амперометрическим титрованием с применением купферона. Усатенко Ю. И., Беклешова Г. Е.,** Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 12, 1406—1407

Описан амперометрич. метод определения Zr, основанный на способности купферона (I) легко окисляться на вращающемся Pt-микроэлектроде при —0,8 *в* (относительно к насыщ. Hg_2Cl_2-электроду). К анализируемому р-ру, содержащему $\leqslant$6 *мг* ZrO_2, прибавляют H_2SO_4 до общей кислотности р-ра 2—3 н. и конечного объема 30—35 *мл* и 3 *г* NaCl, вводят Pt-микроэлектрод, накладывают э. д. с. —0,8 *в* и при размешивании титруют р-ром I при комнатной т-ре и скорости вращения Pt-электрода 900 об/мин. Определению не мешают Al, Cr, Mn, Zn, Ni, F, Cu (2-кратное кол-во) и ряд других элементов. Присутствие Fe может вызывать положительную ошибку. Мешают Ti, V(5+), окислители, способные окислять I, и восстановители, дающие анодный ток при рабочей э. д. с. Относительная ошибка определения 0,55%. Метод проверен на образце силиката Zr с содержанием 67,1% ZrO_2; ошибка $\leqslant$0,3% ZrO_2. А. Зозуля

35908. **Фотометрическое определение тория с помощью кверцетина. Томич, Халифа** (Protometrische Bestimmung von Thorium mit Quercetin. Tomic E., Khalifa H.), Mikrochim. acta, 1957, **№ 5**, 668—676 (нем.; рез. англ., франц.)

Анализируемый р-р, содержащий 2—60 γ Th, $\leqslant$ 10-кратного кол-ва редкоземельных элементов (РЗЭ) и U и < 100 γ Fe, выпаривают на водяной бане досуха (если присутствует > 100 γ Fe, то предварительно к р-ру прибавляют конц. HCl до $\sim$6 н. и экстрагируют Fe эфиром). Сухой остаток растворяют в 2 *мл* 0,1 н. HCl, прибавляют 1 *мл* 0,4 *М* р-ра аскорбиновой к-ты, $\sim$50 *мг* KSCN (эти реактивы вводят для подавления мешающего влияния Fe, РЗЭ и других элементов), 3 *мл* 0,1%-ного спирт. р-ра кверцетина (I), буферный р-р (0,2 *М* CH_3COOH и 0,2 *М* CH_3COONa в соотношении 1 : 9) до pH 5,6 и спектрофотометрируют (15—20°) на спектрофотометре Бекмана (модель B) в 10-*мм* кювете при 455 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта. При определении 1—10 γ Th используют 3 *мл* 0,01%-ного

р-ра I и измерение оптич. плотности р-ра производят на колориметре Ланге в 34-*мм* кювете с интерференционным светофильтром. В обоих случаях оптич. плотность р-ра достигает максим. значения сразу после приготовления р-ра и сохраняется без изменения в течение >1 часа. А. Немодрук

35909. **Определение тория в рудах с использованием 1-(*о*-арсенофенилазо)-2-нафтол- 3,6-дисульфокислоты и мезовинной кислоты после сокращенного хроматографического отделения от мешающих элементов. Эверест, Мартин** (The determination of thorium in ores with APANS-*meso*tartaric acid reagent after a shortened chromatographic separation. Everest D. A., Martin J. V.), Analyst, 1957, **82,** № 981, 807—811 (англ.)

Описан метод, основанный на быстром хроматографич. отделении Th от больших кол-в других элементов на колонке с Al_2O_3 и целлюлозой и последующем фотометрич. определении Th с помощью 1-(*о*-арсонофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (I) в присутствии мезовинной к-ты в качестве маскирующего реактива. Анализируемую пробу разлагают и хроматографируют ранее описанным методом (Williams A. F., Analyst, 1952, **77**, 301—302), к полученному эфирно-азотнокислому элюату прибавляют 150 *мл* воды и несколько стеклянных осколков, выпаривают эфир на паровой бане, продолжают нагревание до получения небольшого остатка и разбавляют 25%-ной HNO_3 (до определенного объема). Аликвотную порцию полученного р-ра ($\leqslant 0{,}4$ от общего объема) выпаривают досуха, прибавляют 2 *мл* смеси 70%-ной $HClO_4$, конц. HNO_3 и воды (2 : 1 : 1), выпаривают досуха, приливают 1 *мл* конц. HCl, закрывают стакан часовым стеклом и осторожно нагревают до полного растворения остатка. Полученный р-р разбавляют до ~ 10 *мл*, прибавляют 1 каплю 10%-ного водн. р-ра $NH_2OH \cdot HCl$, нагревают почти до кипения, охлаждают, последовательно прибавляют 1 *мл* 5%-ного водн. р-ра моногидрата мезовинной к-ты, 5 *мл* 0,1%-ного водн. р-ра Na-соли I и 20 *мл* C_2H_5OH, охлаждают, разбавляют водой до 50 *мл* и фотометрируют при 550 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р, содержащий все используемые реактивы (обычно фотометрирование производят через 1 час после приготовления р-ра Th **I**, но при анализе руд, содержащих малые кол-ва Th и большие кол-ва Zr, фотометрирование производят через 15—20 мин. для предотвращения возможного осаждения комплекса Zr с I). Закон Бера соблюдается при 0—0,5 *мг* ThO_2. Рекомендуется готовить отдельные калибровочные графики для каждого вновь приготовленного р-ра I. Метод проверен на искусств. смесях и рудах с малым и средним содержанием Th. Весьма точные результаты получены при определении до 0,2 *мг* ThO_2 в присутствии до 500 *мг* ZrO_2. А. Зозуля

35910. **Фотометрическое определение ванадия. Компан** (Colorimetric determination of vanadium. Compaan H.), Nature, 1957, **180,** № 4593, 980 (англ.)

Сообщается о возможности отделения и последующего фотометрич. определения V экстрагированием комплекса V с некоторыми гидроксамовыми к-тами (напр., салициловой к-той) диизобутилкетоном (I). I имеет несомненное преимущество перед ранее предложенными О-содержащими органич. р-рителями (спирты, сложные и простые эфиры), заключающееся в том, что при применении I создается возможность избирательного экстрагирования комплекса V и отпадает необходимость предварительного отделения Fe, Ti и U при аналие минералов и сталей. Р. Моторкина

35911. **Потенциометрическое титрование молибдага раствором нитрата серебра. Вайганд** (О потенциометрискоj титрациjи молибдата сребронитратом. Вaiганд Вигим), Гласник Зем. друштва, 1957, **22,** № 1, 51—54 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Изучена возможность потенциометрич. титрования MoO_4^{2-} р-ром $AgNO_3$ при pH 5—10 в водно-спирт. среде (в качестве р-рителей использовали смеси H_2O-C_2H_5OH в соотношении от 1 : 1 до 1 : 2). Установлено, что титрование возможно только при pH 7—8,5. Присутствие NH_3 или аммониевых солей, образующих комплекс $[Ag(NH_3)_2]$, мешает титрованию; при определении MoO_4^{2-} в р-рах $(NH_4)_2MoO_4$ последний предварительно превращают добавлением NaOH в Na_2MoO_4. Присутствие в 40 *мл* $\sim 0{,}05$ *M* титруемого р-ра 1 *г* Na_2SO_4, K_2SO_4, $NaNO_3$, KNO_3 и CH_3COONa не мешает. При титровании 100 *мл* 0,0025 *M* Na_2MoO_4 в 50%-ном C_2H_5OH 0,1 н. р-ром $AgNO_3$ ошибка составляет $+1{,}4\%$. Т. Леви

35912. **Экстрагирование и фотометрическое определение урана в форме роданида. Клинч, Гай** (The extraction and absorptiometric determination of uranium as thiocyanate. Clinch J., Guy Margaret J.), Analyst, 1957, **82,** № 981, 800—807 (англ.)

Метод основан на экстрагировании U в форме роданида р-ром трибутилфосфата (I) в CCl_4 из водн. р-ра, содержащего комплексон **III**, при pH 3,5—3,9 и последующем фотометрировании высушенного экстракта. К анализируемому р-ру, который может содержать HCl, HNO_3, H_2SO_4, или $HClO_4$, прибавляют 20 *мл* 10%-ного р-ра комплексона **III**, 1 *M* NH_4OH или 1 *M* HCl до pH 3,5—3,9 и 10 *мл* 50%-ного р-ра NH_4SCN, р-р перемешивают, помещают в делительную воронку, разбавляют водой до 50 *мл*, прибавляют 10 *мл* 32,5%-ного р-ра I в CCl_4 (I очищают промыванием 10%-ным р-ром Na_2CO_3 и перегоняют при пониженном давлении) и встряхивают 30 сек. Органич. слой сливают в небольшую колбу, содержащую 0,5 *г* безводн. Na_2SO_4, помешивают до высушивания и полученный экстракт фотометрируют при 350 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта. Определению не мешает (при pH $\sim 3{,}8$) присутствие Re(7+), до 200 *мг* Tl(1+), Ag(1+), Cu(2+), Ni(2+), Mn(2+), Cd(2+), Pb(2+), Sn(2+), Bi(3+), Fe(3+), Cr(3+), Sb(3+) и La(3+), до 60 *мг* Se(3+), до 100 *мг* Al(3+) и Ti(4+), до 80 *мг* Th(4+) и V(5+), <10 *мг* W и Co. Sn(4+) и Ce(4+) восстанавливают до Sn(2+) и Ce(3+); мешающее действие Au устраняют добавлением KCN (помехи от Pt таким путем полностью устранить не удается). Мешает Hg. В присутствии NO_2^- и NO_2 анализируемый р-р обрабатывают мочевиной или выпаривают с $HClO_4$ до появления густых паров. F^- связывают добавлением $Al(NO_3)_3$; $Cr_2O_7^{2-}$ восстанавливают с помощью SO_2, а MnO_4^- — комплексоном; PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} не мешают, если производить быструю нейтр-цию и экстрагирование кислого анализируемого р-ра. Органич. к-ты (уксусная, лимонная и винная к-ты) удаляют выпариванием с $HClO_4$ или HNO_3 до появления густых паров. Метод применен для определения U в ThO_2 и рудах (монацит, колумбит и др.). Ошибка определения $\sim 0{,}6\%$. А. Зозуля

35913. **Изучение комплексов металлов с гидроксамовыми кислотами. Часть I. Спектрофотометрическое определение марганца с помощью никотино- и изоникотиногидроксамовой кислот. Датта** (Studies on the metal complexes of hydroxamic acids. Part I. Spectrophotometric determination of manganese with nicotino- and isonicotinohydroxamic acids. Dutta R. L.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34,** № 4, 311—316 (англ.)

Установлена возможность спектрофотометрич. определения Mn по возникновению красно-фиолетовой окраски при взаимодействии Mn с никотино-(I) и изоникотино-(II) гидроксамовыми к-тами в аммиач-

ной среде. Описаны методика синтеза **I и II** и оптимальные условия выполнения р-ций. Максимумы светопоглощения окрашенных р-ров соединений Mn с I и II находятся при 480—490 и 470—480 *мμ* соответственно; оптимальный pH для развития окраски р-ров равен 9. Закон Бера соблюдается при 0,25—10 γ Mn. Интенсивность окраски р-ров не изменяется в течение суток. Чувствительность реактивов 0,014 и 0,013 γ/*см*^{2} для I и II соответственно. Спектрофотометрически установлено, что состав образующихся комплексов характеризуется соотношением Mn : I (или II) = 1 : 3. Присутствие NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, CH_3COO^-, CO_3^{2-}, WO_4^{2-}, SCN^-, J^-, $S_2O_3^{2-}$, Cd^{2+}, Zr^{2+}, Al^{3+} не мешает определению. BO_3^{3-}, PO_4^{3-}, $C_4H_4O_6^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$ не мешают при содержании их < 1000 ч. на 1 млн.; CN^- и F^- при содержании < 200 ч. на 1 млн. Мешающее влияние Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и Ag^+ устраняют добавлением KCN, влияние Hg^{2+} добавлением KJ. В присутствии Ti^{4+} (60 γ), и UO_2^{2+} (80 γ) и VO^{3+} (200 γ) спектрофотометрирование производят при 540—560 *мμ*. Гидроксиламин, гидразин и другие восстановители мешают. Р. Моторкина

35914. **Полярографическое определение малых количеств марганца в присутствии других металлов. Санс-Педреро** (Determinación polarográfica de cantidades mínimas de manganeso en presencia de otros metales. Sanz Pedrero P.), An. Real. acad. farmac., 1957, 23, № 4, 323—336 (исп.)

Полярографическое определение Mn производят на фоне 0,1 н. Na_2SO_3 без предварительного удаления O_2 при −1,54 *в*. Прямая пропорциональность между высотой полярографич. волны и конц-ией соблюдается при 0,5—5,0 γ/*мл* Mn. Ошибка определения при применении полярографа «радиометр, тип PO_3» не превышает ±5%. Определению не мешают PO_4^{3-}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{2+} и As_2O_5. Описанный полярографич. метод точнее и чувствительнее фотометрич. метода определения Mn в форме MnO_4^-. Н. Туркевич

35915. **Определение двухвалентного железа в золе пылевидного топлива и в шлаках котельных, работающих на угольной пыли. Джэксон** (The determination of ferrous iron in P. F. ash and slags from pulverized fuel-fired boilers. Jackson P. J.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 11, 605—610 (англ.)

Метод Вильсона для определения Fe^{2+} в силикатных породах, основанный на способности Fe^{2+} восстанавливать V(5+) до V(4+), модифицирован и применен для определения Fe^{2+} в золе котельных, работающих на пылевидном топливе (ПТ). В полиэтиленовую колбу емк. ∼ 50 *мл* вносят 0,05—0,1 *г* анализируемой золы, прибавляют 1,0 *мл* 0,1 н. $NaVO_3$, ∼ 5 *мл* 40%-ной HF, хорошо перемешивают и оставляют на 24—72 часа. По окончании разложения силикатов горло и стенки колбы споласкивают насыщ. р-ром H_3BO_3, содержимое колбы переносят в стеклянную конич. колбу емк. ∼100 *мл* (полиэтиленовую колбу споласкивают 3—4 раза по ∼5 *мл* насыщ. р-ра H_3BO_3), прибавляют ∼10 *мл* 5 н. H_2SO_4, 1 каплю 0,3%-ного р-ра дифениламиносульфоната Ba и избыток $NaVO_3$ оттитровывают 0,01 н. р-ром $FeSO_4$ (до исчезновения пурпурной окраски). При определении ∼ 2 *мг* FeO ошибка ⩽0,03 *мг*. Установлено, что содержание Fe^{2+} в золе ПТ зависит от общего содержания Fe в ПТ и от полноты сгорания ПТ. Распределение Fe в золе ПТ в форме Fe^{2+} и Fe^{3+} определяется т-рой горения и парц. давлением O_2 в топочных газах. В восстановительном пламени наблюдается высокое соотношение $Fe^{2+} : Fe^{3+}$, в то время как в присутствии избытка O_2 это соотношение сильно уменьшается. А. Немодрук

35916. **Фотометрическое определение железа в фосфорной кислоте и ее солях. Гра-Кабанак** (Dosage colorimétrique du fer dans l'acide phosphorique et ses sels. Grat-Cabanac Marguerite), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 6, 588—589 (франц.; рез. нем., англ.)

При определении Fe в форме комплекса Fe(2+) с α,α′-дипиридилом или *о*-фенантролином в присутствии PO_4^{3-} и алифатич. гидроокисей, тормозящих процесс восстановления Fe^{3+} при помощи NH_2OH, в качестве восстановителя рекомендуется использовать $NaHSO_3$. Для предотвращения выпадения S в присутствии избытка $NaHSO_3$ pH реакционной среды поддерживают на уровне 5—6 при помощи буферного р-ра. При добавлении к 200 γ Fe^{3+} 0,5 *г* $NaHSO_3$ (в присутствии 2 *мл* H_3PO_4, уд. в. 1,17) максим. интенсивность окраски достигается через ⩽1 час. При pH > 6 окраска развивается медленнее. В присутствии 1 *г* лимонной к-ты (на 100 *мл* р-ра) осаждения Ca и Al не происходит. Т. Леви

35917. **К вопросу спектрального определения никеля в кварце, пирите и халькопирите. Пузанова К. П.**, Тр. Свердл. горн. ин-та, 1957, вып. 30, 68—75

Для изучения влияния основы и вида мол. соединений на интенсивность (*I*) линий Ni изготовлены эталоны на кварце, пирите и халькопирите с содержанием 0,001—0,3% Ni, введенного в форме $NiSO_4$, $NiCO_3$, NiO и $NiCl_2$. Спектры возбуждали в дуге переменного тока при испарении в-ва из угольных электродов. Установелно, что для повышения чувствительности определения Ni в пробы и эталоны необходимо вводить кварц или угольный порошок в соотношении 2 : 1. *I* линий Ni 3619,3; 3414,7; 3452,8; 3052,8 и 3003,6 A наименее зависит от вида молекулы, в которую входит Ni. При работе с различными по составу образцами сила тока должна быть 7—8 *а*, что сглаживает различие в летучести в-в. В качестве «элемента» сравнения можно использовать фон. Высказано мнение, что слабую линию, не видимую в лупу, можно фотометрировать на микрофотометре. Г. Кибисов

35918. **Спектральное определение следовых количеств бора в графите, угле, коксе и саже. Скальская, Хельд** (Oznaczanie sladowych zawartości boru w grafitach, węglach, koksach i sadzach metodą spektralnej analizy emisyjnej I. Skalska Sabina, Held Sima), Chem. analit., 1956, 1, № 4, 294—300 (польск.)

Разработан спектральный метод определения 0,1—2,0 γ/*г* B. Спектры возбуждают в дуге переменного тока между Cu-электродами диам. 4,5 *мм*, с отверстием глубиной в 5 *мм* и диам. 3,7 *мм*, при силе тока 10 *а*. Оба электрода наполняют смесью 7 *мг* Li_2CO_3 и 35 *мг* пробы или эталона, которые готовят обжигом с $Ca(OH)_2$ по методу Шугара (Shugar D., Bull. Centre Phys. Nucléaire, Univ. Libre Bruxelles, 1952, 34, 1). Смесь 1 *г* пробы, 0,2 *г* $Ca(OH)_2$ и 15 *мл* воды упаривают и обжигают при 850° в течение 1,5 часа. Градуировочные графики строят в координатах lgI, lgC с учетом фона по линии B 2497,7 A. Воспроизводимость анализа характеризуется максим. ошибкой ±12%. A. Hulanicki

35919. **Определение углерода в титане и в титановых сплавах. Ода, Норисима** (Oda Nakaaki, Norishima Katsusuke), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 6, 319—322, E-65—E-66 (японск.; рез. англ.)

Прибор для определения C в железе и стали модифицирован путем усовершенствования очистки O_2 при помощи дополнительной печи с CuO и применения для промывания O_2 50%-ного р-ра KOH и U-образных трубок с твердыми поглотителями. Для уменьшения значения контрольного опыта трубка для сожжения снабжена боковой вводной трубкой и стеклянной пришлифованной пробкой; все соединения

сделаны на шлифах. При анализе рекомендуется применять двойные лодочки. В трубку для сожжения помещают Ag-сетку (400°) для предотвращения помех за счет хлора. При использовании усовершенствованного прибора (приведена схема) результат контрольного опыта составляет <0,0002 *г*. Наиболее пригодным флюсом является Sn, кол-во которого должно равняться весу пробы; оптимальная т-ра сожжения 1400°. Двойную лодочку с пробой вводят в трубку для сожжения при 1350° (одинарную — при 800°), что сокращает продолжительность анализа. Образующуюся CO_2 вытесняют из прибора пропусканием O_2 (180—200 *мл/мин*) в течение ~ 10 мин. и определяют по привесу поглотительной трубки (длина 130 *мм*) со щелочью. Расхождение получаемых результатов с данными определения С методом сожжения в ВЧ-печи незначительно. Ошибка определения 7%; определяемый минимум 0,005% С; продолжительность определения ~ 20 мин. Т. Леви

35920. К вопросу определения кремния в ферроборе. **Джапаридзе Е. С., Бершадская О. Д.**, Тр. Ин-та металла и гор. дела. АН ГрузССР, 1957, **8**, 251—252

Установлена возможность косвенного определения суммы Si + B по потере в весе после удаления BF_3 и SiF_4 обработкой навески ферробора с помощью HF. К 0,25—0,5 *г* ферробора во взвешенной закрытой Pt-чашке прибавляют воду, 10—15 *мл* HF, HNO_3 до прекращения бурной р-ции, 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), р-р выпаривают досуха, осаток прокаливают 30 мин. при 900—1000° и взвешивают. При полном анализе ферробора В определяют обычными методами и по разности находят кол-во Si. Остаток в Pt-чашке, получающийся после удаления суммы Si + B, используют для определения в нем других компонентов ферробора (Fe, Ca и др.). Получаются достаточно воспроизводимые результаты. Р. Моторкина

35921. Новые данные по исследованию синего фосфорномолибденового комплекса и их значение для фотометрического определения фосфатов. **Шривер, Баман, Туссен** (Neuere Erkenntnisse über Phosphormolybdänblau — Komplexe und ihre Bedeutung für die photometrische Phosphat — Bestimmung. **Schriever Karl, Bamann Eugen, Toussaint Rüdiger**), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1957, **97**, № 40, 889—892 (нем.)

Обзор. Библ. 38 назв. Р. Моторкина

35922. Исследование в области аналитической химии кислот пятивалентного фосфора. Сообщение IV. Определение пирофосфорной кислоты. Сообщение V. Определение пирофосфорной кислоты. Метод с Ва. **Фишер, Крафт** (Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors. IV. Mitt. Die bestimmung der Pyrophosphorsäure. V. Mitt. Die Bestimmung der Pyrophosphorsäure — Das Ba — Verfahren. **Fischer J., Kraft G.**), Z. onalyt. Chem., 1956, 152, № 1-3, 56—76; 1957, **154**, № 4, 245—253 (нем.)

IV. Изучены различные методы определения $P_2O_7^{4-}$. Установлено, что наиболее простой метод определения $P_2O_7^{4-}$ прямым титрованием р-ром NaOH применим только для определения четвертичных пирофосфатов. Ошибка определения $P_2O_7^{4-}$, равная ±0,4% для четвертичных пирофосфатов, увеличивается при титровании кислых пирофосфатов до ± 0,8%. В присутствии других фосфатов указанный метод не применим. Ошибка метода определения $P_2O_7^{4-}$, основанного на осаждении $P_2O_7^{4-}$ в форме $Ca_2P_2O_7$ и потенциометрич. оттитровывании выделяющейся при этом сильной к-ты (HCl), составляет ±0,4%. Однако этот метод мало специфичен; PO_4^{3-} и низшие фосфаты мешают. Ошибка метода определения $P_2O_7^{4-}$, основанного на осаждении $P_2O_7^{4-}$ в форме $Zn_2P_2O_7$ и потенциометрич. оттитровывании выделяющейся к-ты, составляет также ±0,4%, но недостатком этого метода является медленное установление pH вблизи конечной точки титрования; >5% PO_4^{3-} и триполифосфат мешают.

V. При определении $P_2O_7^{4-}$ осаждением в форме $Ba_2P_2O_7$ наблюдается совместное осаждение третичного и четвертичного пирофосфатов, соотношение которых в осадке зависит от конц-ии $P_2O_7^{4-}$, Ba^{2+} и H^+. В оптимальных условиях (к 5 *мл* ~ 0,1 *М* $Na_4PO_2O_7$ прибавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра $BaCl_2$, разбавляют водой до ~ 165 *мл* и титруют 0,1 н. р-ром NaOH) состав осадка выражается ф-лой: $Ba_2P_2O_7 \cdot Ba_{1,5}HP_2O_7 \cdot 3H_2O$. Ошибка определения ±1%. PO_4^{3-} и высокомолекулярные фосфаты не мешают, но мешают низшие фосфаты. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 51163. Т. Леви

35923. Избирательное открытие ортофосфата. **Робинсон, Уэст** (A selective test for the detection of orthophosphate. **Robinson J. W., West Philip W.**), Microchem. J., 1957, **1**, № 1, 93—99 (англ.)

Описан чувствительный и избирательный метод открытия PO_4^{3-} по образованию синей окраски при восстановлении гидразином продукта осаждения фосфорномолибденовой гетерополикислоты *о*-дианизидином (I). К 1 капле анализируемого р-ра на белой капельной пластинке прибавляют 1 каплю р-ра молибдата I (0,25 *г* I растворяют в 1 *мл* конц. H_2SO_4, медленно прибавляют р-р 2,5 *г* $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ в 20 *мл* 7,5%-ной H_2SO_4 и через 12 час. фильтруют) и 1—2 капли 85%-ного водн. р-ра гидрата гидразина. Образующийся вначале коричневый осадок фосформолибдата I окрашивается в синий цвет, что свидетельствует о присутствии Р. Чувствительность р-ции 0,05 γ Р; предельное разбавление 1 : 1 000 000. Проверено влияние большого числа катионов и анионов, установлено, что открытию мешает присутствие окрашенных ионов, S^{2-} и SiO_2 (SiO_2 предварительно удаляют выпариванием с HF). Р. Моторкина

35924. Определение ортофосфата, пирофосфата и трифосфата с помощью гексамминокобальтихлорида. **Такасима** (**Takashima Yoshimasa**), Кюсю дайгаку ригакубу киё, Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., 1957, **C2**, № 4, 161—166 (англ.)

Описан метод весового определения PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$ и $P_3O_{10}^{5-}$ осаждением с помощью гексамминокобальтихлорида (I). К анализируемому р-ру прибавляют 30 *мл* буферного р-ра (0,05 *М* $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ + 0,1 н. NaOH в случае PO^{3-}, pH 12,3, и 0,05 *М* $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ + 0,1 н. HCl в случае $P_2O_7^{4-}$ и $P_3O_{10}^{5-}$, pH 7,9) и 5—10 *мл* 0,05 *М* р-ра **I**. Спустя 2 часа образующийся оранжевый осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель, промывают 0,02%-ным р-ром I и высушивают до постоянного веса при 110°. Состав осадков, образующихся в указанных условиях, выражается ф-лами: $[Co(NH_3)_6]PO_4 \cdot 4H_2O$; $[Co(NH_3)_6HP_2O_7]$ и $Na[Co(NH_3)_6]_3 \cdot (P_3O_{10})_2$. Относительная ошибка определения ⩽2,5% при 4—23 *мг* Р. Описанным методом можно определять PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$ и $P_3O_{10}^{5-}$ в бинарных смесях (PO_4^{3-} + $P_2O_7^{4-}$ и PO_4^{3-} + + $P_3O_{10}^{5-}$), если колич. соотношение компонентов ⩽ 1 : 2. Описан также радиометрич. вариант метода для определения малых кол-в указанных ионов (2,5—52 γ Р). К 0,5 *мл* буферированного анализируемого р-ра прибавляют 4—5 капель р-ра **I**, меченного Co^{60}, выдерживают 12 час, отфильтровывают осадок, промывают 4 раза водой, прибавляют 1 *мл* 3%-ной H_2O_2 и несколько капель CH_3COOH, нагревают до растворения осадка, выпаривают порцию р-ра и измеряют активность образующегося остатка. Ошибка определения ⩽10% (при определении 2—8 γ Р ошибка возрастает вследствие растворимости осадка). Р. Моторкина

35925. **К определению мышьяка методом экстракции.** **Басл, Плашил, Штангл** (Příspěvek ke stanovení arsenu vytřepávací metodou. Basl Zdeněk, Plašil Zbyněk, Štangl Richard), Rudy, 1957, 5, № 12, Práce výzkumn. ústavů, 1957, Příloha № 7, 1—4 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Описан быстрый метод определения As в рудах. As (после восстановления до 3-валентного состояния) экстрагируют из сильно солянокислого р-ра (10,5—11 н.) однократным встряхиванием с $CHCl_3$, реэкстрагируют из слоя $CHCl_3$ однократным встряхиванием с водой и определяют в водн. р-ре йодометрически. Определению мешают Ge и большие кол-ва Se.

Резюме авторов

35926. **Фотометрическое полумикроопределение серы, в частности в стали, железе и нерастворимых остатках.** **Бонштедт, Буденц** (Photometrisches Halbmikroverfahren zur Schwelbestimmung, besonders in Stahl, Eisen und Isolierungsrückständen. Bohnstedt U., Budenz R.), Z. analyt. Chem., 1957, 159, № 2, 102—109 (нем.)

Установлено, что фотометрич. определение 5—50 γ S фуксин-формальдегидным методом дает хорошие результаты при точной дозировке р-ров реактивов и строгом соблюдении интервалов времени между операциями. Анализируемую пробу ($\sim$0,1 *г*) сжигают в токе O_2, улавливая SO_2 р-ром $NaHCO_3$ (к 50 *мл* воды прибавляют 10 *мл* 1%-ного р-ра $NaHCO_3$). Через 4 мин. после окончания сжигания ток O_2 прекращают и к р-ру прибавляют 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 3), 10 *мл* р-ра фуксина (0,100 *г* фуксина растворяют в 1 *л* воды, выдерживают 8—10 час., фильтруют и хранят в темноте) и через 10 мин. 1 *мл* 31—32%-ного р-ра формальдегида, разбавляют водой до 100 *мл*, перемешивают, выдерживают 10 мин. и фотометрируют при 580 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения воду.

Н. Чудинова

35927. **Изучение методов испытания чистоты. К вопросу об испытаниях предельной чувствительности пробы на сульфаты.** **Циммерман, Реймерс** (Undersøgelser over renhedsprøver. Tilføjelse vedrørende graenseprøve for sulfat. Zimmermann J., Reimers F.), Dansk tidsskr. farmaci, 1957, 31, № 9, 202—204 (датск.; рез. англ.)

При открытии небольших кол-в SO_4^{2-} часто получаются отрицательные результаты в присутствии некоторых мешающих в-в (напр., нитратов), а также при проведении р-ции в новых, впервые применяемых пробирках. Воспроизводимые результаты получаются при применении реактива с затравкой (РЖХим, 1957, 8443), который готовят добавлением 5 капель р-ра SO_4^{2-} (100 γ/*мл* SO_4^{2-}) в 30%-ном C_2H_5OH к 1 *мл* 1 *M* $BaCl_2$. К анализируемой пробе прибавляют 1 *мл* 2 *M* HCl и 10 *мл* указанного реактива, выдерживают 5 мин. и производят нефелометрирование. При таком проведении анализа надежные результаты получаются при применении любых пробирок и даже в присутствии 5% NaCl или 5% KNO_3.

Н. Туркевич

35928. **Титриметрический метод определения фтора в природных водах.** **Чирков С. К.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 6, 762—763 (рез. англ.)

Усовершенствован метод прямого титрования F^- р-ром $Th(NO_3)_4$ в присутствии ализарина S применительно к анализу природных вод. Установлено, что оптимальный pH при титровании составляет 2—2,3, а не 3, как указывалось в ранее опубликованных работах. Необходимое значение pH следует создавать добавлением точного кол-ва 0,1 н. HCl, а не буферного р-ра. Мешающее влияние SO_4^{2-} наиболее эффективно устраняется добавлением $CaCl_2$ при pH 2,45—2,60. К 50 *мл* анализируемой воды добавляют 1 *мл* насыщ. р-ра $CaCl_2$, 1 *мл* 0,1%-ного р-ра ализарина S в 0,01 н. KOH или NaOH, перемешивают, нейтрализуют 0,1 н. р-ром HCl до перехода малиновой окраски р-ра в лимонно-желтую, добавляют 2,5 *мл* 0,1 н. HCl и титруют 0,02%-ным р-ром $Th(NO_3)_4$ (содержащим 70 *мл* 1 н. HCl в 1 *л*), сравнивая окраску анализируемого р-ра с окраской контрольных р-ров (без F^-), приготовленных из известных кол-в стандартного р-ра $Th(NO_3)_4$ в аналогичных условиях. Получаются вполне удовлетворительные и хорошо воспроизводимые результаты.

Р. Моторкина

35929. **Определение двуокиси хлора в растворе.** **Флис И. Е., Быняева М. К.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 6, 740—743 (рез. англ.)

Описан метод определения ClO_2 в р-рах для беления целлюлозы и тканей, основанный на превращении ClO_2 в ClO_2^- и йодометрич. титровании ClO_2^-. К анализируемому р-ру, содержащему $\leqslant$0,005 *г-экв* ClO_2^-, прибавляют избыток (1—2 капли) 3%-ной H_2O_2, добавлением 0,1 н. NaOH pH р-ра устанавливают на уровне 10—10,5, кипятят 5 мин., охлаждают водопроводной водой и определяют кол-во образовавшегося ClO_2^- йодометрически. Метод применим для определения ClO_2 в присутствии хлорита, хлората, хлорида, карбоната и для совместного определения ClO_2 и ClO_2^- в белящих р-рах. Продолжительность определения 7—10 мин. Результаты удовлетворительны.

Р. Моторкина

35930. **Окислительные системы с *п*-этоксихризоидином как новые оксиадсорбционные индикаторы.** **Сьерра, Асенси** (Los sistemas oxidantes p-etoxicrisoidina como nuevos indicadores de oxiadsorcion. Sierra F., Asensi G.), An. Real. soc. esp. fís. y quím., 1957, B53, № 9-10, 625—634 (исп.; рез. англ.)

п-Этоксихризоидин (I) в сочетании с J_2 или VO_3^- использован в качестве оксиадсорбционного индикатора при определении J^- в кислой среде, а также J^- в смесях с Cl^- или Br^-. При использовании системы I — J_2 на 100 *мл* $\sim$0,1 н. р-ра J^- употребляют 5—6 капель 0,2%-ного спирт. р-ра I и 3 капли 2%-ного р-ра J_2; при $\sim$0,01 н. конц-ии J^- употребляют 1—2 капли указанного р-ра I и 1—2 капли 1%-ного р-ра J_2. Конц-ия H_2SO_4 в титруемом р-ре должна составлять $\sim$0,1 н. (максимум 1 н.). В качестве титрующего р-ра используют 0,1 н. $AgNO_3$. В точке эквивалентности окраска осадка переходит из красной в желтую. При определении J^- в присутствии <50% Cl^- вводят 2 капли 1%-ного р-ра и 5 капель 0,2%-ного спирт. р-ра I, а в присутствии >50% Cl^- 3 капли 1%-ного р-ра J_2 и 7 капель р-ра I. При применении системы I — VO_3^- для определения J^- ($\sim$0,1 н. р-р J^-) в титруемый р-р вводят 6 капель 0,2%-ного спирт. р-ра I, 3 капли 2%-ного р-ра KVO_3; конц-ия H_2SO_4 должна составлять $\sim$ 0,1 н. При 0,01 н. J^- прибавляют 2 капли 0,1%-ного спирт. р-ра I и 2 капли 1%-ного р-ра KVO_3; конц-ия $H_2SO_4 \sim$ 0,1 н. Переход окраски осадка в этом случае менее отчетлив, чем при использовании системы I — J_2. При определении J^- в присутствии <50% Br^- в титруемый р-р прибавляют 1 каплю 0,2%-ного спирт. р-ра I и 6 капель 2%-ного р-ра KVO_3; при >50% Br^- вводят 2 капли р-ра I и 8 капель р-ра KVO_3; смесь подкисляют 2 каплями 2 н. H_2SO_4 и добавляют 1 каплю 1%-ного р-ра алюминиево-калиевых квасцов для лучшей коагуляции осадка. Во всех случаях получены достаточно точные результаты.

Т. Леви

35931. **Определение йодидов в присутствии бромидов и хлоридов.** **Эпик П. А., Шуб Н. С.**, Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, 20, 95—99

При определении J^- в присутствии Cl^- и Br^- окислением J^- до J_2 с помощью JO_3^- в кислой среде с последующим оттитровыванием J_2 р-ром $Na_2S_2O_3$ в нейтр. среде для подкисления анализируемого р-ра вместо дорогих и дефицитных органич. к-т рекомендуется использовать HCl. Для нейтр-ции р-ра после

окисления J^- применяют твердые не растворимые в воде в-ва ($CaCO_3$, ZnO, $ZnCO_3$), посредством которых достигается более строгое поддержание необходимой узкой области pH. При применении $CaCO_3$ во избежание увеличения pH >7 к р-ру добавляют $CaCl_2$ (в виде р-ра). Подчеркивается также необходимость строгого учета продолжительности действия JO_3^- на р-р галогенидов в кислой среде. Н. Чудинова

35932. Качественное определение иона CN^-. Янков Стойко Петров, Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 6, 759 (рез. англ.)

Описан новый вариант бензидинового метода открытия CN^-. 0,05 *мл* анализируемого р-ра пропускают через колонку (диам. 6 *мм* и высота 40 *мм*), заполненную смесью бензидина (I) и Al_2O_3 в соотношении I : Al_2O_3 = 1 : 20 и смоченную предварительно смесью (0,05 *мл*) 1%-ного р-ра $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (400 *мл*) с 5%-ным р-ром CH_3COOH (5 *мл*). Появление зоны, окрашенной в синий цвет, свидетельствует о присутствии CN^-. Открываемый минимум 0,15 γ CN^-. Присутствие Cl^-, Br^-, J^-, SCN^- мешает. Мешающее влияние Cl^-, Br^- и J^- можно устранить предварительной обработкой адсорбента 96%-ным C_2H_5OH, однако чувствительность открытия CN^- в этом случае понижается до 1 γ. Р. Моторкина

35933. Об определении сульфата свинца в активных массах свинцовых аккумуляторов. Теньковцев В. В., Розенблюм Е. Н., Крюкова З. С., Клебанова Ф. М., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 6, 736—739 (рез. англ.)

Установлена неприменимость предложенного ранее содового метода извлечения $PbSO_4$ из активной массы Pb-аккумуляторов при малом содержании $PbSO_4$. Описан новый метод переведения ионов SO_4^{2-} в р-р при определении $PbSO_4$ в активных массах Pb-аккумуляторов, заключающийся в цементации Pb из $PbSO_4$ на металлич. Zn. 3 *г* анализируемой активной массы аккумулятора растворяют в 15 *мл* HCl (1 : 1) (в случае положительных пластин) или в смеси равных объемов 5 н. CH_3COOH и 5 н. CH_3COONH_4 (в случае отрицательных пластин), кипятят 2—3 мин., добавляют 25 *мл* воды, вводят кусок тонкой Zn-стружки весом 1—2 *г* и кипятят до полного растворения навески образца и колич. выделения Pb на Zn (о чем судят по отсутствию серого налета на свежей полоске Zn, внесенной в р-р). Комок губчатого Pb уплотняют палочкой, промывают декантацией, отбрасывают и в р-ре определяют SO_4^{2-} обычным образом. Продолжительность перевода SO_4^{2-} в р-р описанным методом сокращается в 4—5 раз по сравнению с продолжительностью обычного содового метода и составляет всего 10—15 мин. Результаты вполне удовлетворительны. Р. Моторкина

35934. Одновременное спектральное определение небольших концентраций элементов (Ni, Cr, Sn, As, Al) в углеродистой стали с применением плоских образцов. Сато, Йосикава, Ихида, Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1957, **43**, № 9, 892—894 (японск.)

Анализ производят на спектрографе с большой дисперсией по линиям (в А): Ni 3050,8 — Fe 3045,08; Cr 2677,16 — Fe 2680,45; Sn 2839,99 — Fe 2846,83; As 2349,84 — Fe 2371,43; Al 3092,71 — Fe 3098,19. Разработанную методику авторы рекомендуют в качестве стандартной. Ошибка при определении Ni, Cr и Sn составляет 1—3%, Al 10%, As 15%. Для всех элементов, за исключением Al, результаты спектрального анализа хорошо совпадают с данными хим. анализа. Ким Су Ен

35935. Анализ циркониево-цериевых бинарных сплавов. Милнер, Снеддон (The analysis of zirconium/cerium binary alloys. Milner G. W. C., Sneddon G. W. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, NC/R1654, 10 pp., ill.) (англ.)

Описаны методы титриметрич. определения Zr (титрование избытка комплексона III (I) р-ром $FeCl_3$) и Ce (титрование р-ром соли Мора) в бинарных Zr-Ce-сплавах, содержащих 1—99% любого из двух компонентов. Навеску анализируемого сплава (вследствие пирофорности измельченного обработкой на токарном станке, а не обычным методом сверления) растворяют в 20 *мл* HCl (1 : 1) с добавлением нескольких капель конц. HF и 10 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), р-р упаривают до появления паров SO_3, охлаждают и разбавляют водой до 100 *мл*. Аликвотную порцию полученного р-ра, содержащую 10—70 *мг* Ce, разбавляют водой до 100 *мл*, добавляют конц. H_2SO_4 (общее содержание H_2SO_4 в р-ре должно быть 2,5 *мл*), 2 *мл* 0,1 н. $AgNO_3$ и 1 *г* твердого $(NH_4)_2S_2O_8$, кипятят 10 мин., охлаждают и титруют 0,02 н. р-ром $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в присутствии ферроина в качестве индикатора. К другой аликвотной порции р-ра, содержащей 10—50 *мг* Zr, добавляют 5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), упаривают до появления паров SO_3 (~5 мин.), разбавляют водой до 50 *мл*, прибавляют 2—3 капли H_2O_2 (для восстановления Ce^{4+} до Ce^{3+}), кипятят, разбавляют водой до 400 *мл*, прибавляют ~ 2 *мл* 0,02 н. р-ра I (титр р-ра I устанавливают по 0,02 н. $FeCl_3$), pH р-ра устанавливают добавлением NH_4OH (1 : 1) или H_2SO_4 (1 : 3) точно на уровне 2,2 и титруют избыток I 0,02 н. р-ром $FeCl_3$ в присутствии бензогидроксамата K (2,5%-ный р-р) в качестве индикатора (конечную точку титрования можно определять также фотометрически). Титрование Zr р-ром I можно проводить также при pH 5—6 после отделения Zr осаждением бензоатом аммония из сернокислого р-ра при pH ⩾ 2 или из азотнокислого р-ра при pH ⩾ 1. Во всех случаях получены вполне удовлетворительные результаты. Р. Моторкина

35936. Подготовка проб губчатого титана для химического анализа. Охаси, Накаяма, Симасаки (Ohashi Kazukiyo, Nakayama Tsuyoshi, Shimasaki Kameji), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 9, 572—579 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что для губчатого титаната (ГТ) обычный метод отбора проб и их подготовки к анализу вследствие неоднородного состава ГТ и неравномерного распределения содержащихся в ГТ примесей непригоден. Измельчение пробы в данном случае также является исключительно трудоемкой операцией. Для приготовления однородных проб ГТ предложен метод, предусматривающий отбор большой первичной пробы (величина первичной пробы зависит от числа и размеров подлежащих анализу образцов ГТ), последующее деление этой пробы, прессование выделенного образца и высверливание (по центру образца) конечной пробы, составляющей ⩾ 1/3 общего веса спрессованного образца. Отбор проб ГТ указанным методом дает наиболее удовлетворительные результаты, находящиеся в хорошем соответствии со статистич. расчетами. А. Немодрук

35937. Одновременное определение углерода и водорода в титане и титановых сплавах. Ода, Норисима (Oda Nakaaki, Norishima Katsusuke), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 7, 365—368, E-75—E-76 (японск.; рез. англ.)

Описанный ранее прибор для определения C в титане и его сплавах (РЖХим, 1958, 35919) модифицирован путем использования дополнительной поглотительной трубки с ангидроном. Для одновременного определения результатов контрольного опыта для C и H участок с CuO нагревают до 750°, а участок с Ag-сеткой до 400°. В трубку для сожжения с т-рой 1100° помещают двойную лодочку с 4 *г* Sn (флюс) и через систему пропускают O_2 (180—200 *мл/мин*), по-

вышая т-ру до 1400—1450° и поддерживая ее в дальнейшем на этом уровне. Результаты контрольного опыта для C и H определяют по привесу соответствующих поглотительных трубок. Пробу 4 *г* помещают в двойную лодочку, присыпают сверху 4 *г* Sn, лодочку вносят в трубку для сожжения с т-рой 1350° и начинают сожжение. По прекращении сожжения т-ру трубки доводят до 1400—1450° и выдерживают ~ 10 мин. при этой т-ре (скорость тока O_2 180—200 *мл/мин*). Содержание C и H определяют по привесу поглотительных трубок. Определяемый минимум для C и H 0,005%; ошибка определения C 7%, H 8%; продолжительность анализа <25 мин. Установлено, что для предотвращения помех за счет хлора целесообразнее применять Ag-сетку (30—40 меш), а не восстановленное гранулированное Ag, приготовленное обработкой щел. р-ра AgCl формальдегидом и измельченное до 30—40 меш. Т-ра Ag-сетки должна быть ⩾ 400°.

Т. Леви

35938. **Определение кальция, магния, меди, алюминия, железа, титана и бора спектральным методом в кремнии высокой чистоты. Швангирадзе Р. Р., Мозговая Т. А.,** Ж. аналит. химии, 1957, **12,** № 6, 708—713 (рез. англ.)

Установлено, что чувствительность анализа кремния при возбуждении спектров в дуговом разряде постоянного тока значительно выше, чем в дуге при возбуждении переменного тока. Отношение интенсивностей линий и фона становится более благоприятным с ростом силы тока от 7 до 10 *а*. Аналогичное влияние оказывает добавка к кремнию угольного порошка, что, кроме того, содействует лучшей воспроизводимости анализа. Замечено, что примеси поступают в разряд в конце полного испарения всего содержимого канала. Эталоны готовят внесением в порошок кремния порошков металлов-примесей в пределах конц-ий 10^{-5}—10^{-2}%. Угольные электроды предварительно обжигают в течение 1 мин. при 14 *а* для удаления поверхностных загрязнений. В анод вносят смесь пробы с угольным порошком в соотношении 4 : 1 и зажигают дугу при силе тока 10 *а*, применяют средний спектрограф с 3-линзовым осветителем; ширина щели 0,01 *мм*. На щель направляют излучение от центральной части дуги через диафрагму высотою 3,2 *мм*. Продолжительность экспозиции определяется полным выгоранием пробы (165—195 сек.). При определении Ca сила тока 7 *а*, диафрагма 2 *мм*, экспозиция 190—200 сек. угольный порошок не примешивают. Градуировочные графики строят в координатах lg (ан.) /I(ср.), lg *C* фотопластинки спектральные, тип II. Аналитич. линии (в А): Ca 3933,7 — CN 4026,5; Mg 2852,1; Cu 3247,5; Al 3092,7, Fe 3020,6 Ti 3234,5; линия сравнения Si 3020,0. Для устранения мол. спектров SiO в области расположения линий B определение B производят в спец. кварцевом баллоне в потоке азота. Кратер анода заполняют порошком кремния; сила тока 5 *а*; экспозиция 2,5 мин. Чувствительность определения B $2{,}0 \cdot 10^{-4}$% по линиям B 2497,7 — Si 2563,6 А; вероятная ошибка анализа ±15%. Средняя ошибка определений остальных элементов 7—11%; для Ca ошибка значительно выше. Миним. определяемые конц-ии Fe и Ti $3 \cdot 10^{-4}$%, Al и Ca $6 \cdot 10^{-5}$%, Cu $1 \cdot 10^{-5}$%, Mg $3 \cdot 10^{-5}$%.

Г. Кибисов

35939. **Определение тиосульфатов и роданидов в ваннах для термического сульфидирования металлов. Баев Ф. К., Френкель Р. И., Стороженко З. И.,** Заводск. лаборатория, 1957, **23,** № 12, 1428—1429

Для определения $S_2O_3^{2-}$ применен йодометрич. метод в сочетании с предварительным отделением моносульфидной, полисульфидной и свободной S в виде осадка ZnS + S (Kurtenacker A., Wollak W., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1927, **161,** 201), а для определения SCN^- — метод, основанный на окислении SCN^- в BrCN, разложении BrCN йодидом K и последующем титровании выделяющегося J_2 р-ром $Na_2S_2O_3$ (Schulek E., Z. analyt. Chem., 1923, **62,** 337). При определении $S_2O_3^{2-}$ 10 *мл* 15%-ного р-ра $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и 2 *г* анализируемой пробы помещают в колбу емк. 200 *мл*, после растворения пробы р-р разбавляют водой до метки, перемешивают, отстаивают и отфильтровывают порцию р-ра. К 20 *мл* полученного фильтрата прибавляют 1—1,5 *мл* 1%-ного р-ра крахмала и титруют 0,04 н. р-ром J_2 до синей окраски. При определении SCN^- 2 *г* пробы растворяют в воде и р-р разбавляют водой до 200 *мл*, 20 *мл* полученного р-ра помещают в колбу с притертой пробкой и прибавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра H_3PO_4 и бромную воду до появления устойчивой желтой окраски. Через 1—2 мин. избыточной Br_2 связывают фенолом (1,5—2,5 *мл*), закрывают колбу, выдерживают в темном месте 10—15 мин., прибавляют 5 *мл* 30%-ного р-ра KJ, снова выдерживают 15—20 мин. в темноте и выделившийся J_2 оттитровывают 0,05 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Описанный метод дает удовлетворительные результаты при определении SCN^- в тиосульфатно-роданидных смесях, используемых при сульфидировании металлов.

А. Зозуля

35940. **Определение никеля и бора в растворах гальванических ванн методом пламенной фотометрии. Форнуолт** (A flame spectrophotometric method for the determination of nickel and boron in plating solutions. Fornwalt D. E.), Analyt. chim. acta, 1957, **17,** № 6, 597—603 (англ.; рез. нем., франц.)

Анализ производят на спектрофотометре Бекмана DU. Спектры возбуждают в кислородно-водородном пламени при давлении O_2 0,64 *кг/см²* и H_2 0,19 *кг/см²*. С использованием смеси CH_3OH и воды (1 : 1) в качестве р-рителя приготовляют 3 ряда стандартных р-ров, содержащих: 1) 0,33—1,95 *мг/мл* Ni, 2) 0,33—1,95 *мг/мл* Ni и 0—500 γ/*мл* B; 3) 0—500 γ/*мл* B. Градуировочные графики для B и Ni строят в координатах: интенсивность — конц-ия элемента. B определяют по полосе окиси B 518 *мμ*, Ni — по линии 352 *мμ*. К 250 μ*л* анализируемого р-ра прибавляют 5 *мл* C_2H_5OH и разбавляют водой до 10 *мл*. Интенсивность линии Ni сильно возрастает в присутствии C_2H_5OH, что объясняется уменьшением поверхностного натяжения р-ра и поступлением большого числа частиц в пламя. Прибавление 309 γ/*мл* B к серии р-ров с различной конц-ией Ni не мешает определению Ni по линии 352,5 *мμ*. Фон от линий Ni около 518 *мμ* мешает определению B, поэтому вводят поправку на фон, для чего из общей интенсивности пламени при 518 *мμ* вычитают интенсивность, найденную по спец. графику для фона при 518 *мμ*. Мешающее действие анионов в р-рах гальванич. ванн взаимно компенсируется. Присутствие других металлов не мешает, благодаря высокой конц-ии B и Ni. Результаты определения хорошо согласуются с данными хим. анализа. Ошибка ~ 1%.

Т. Гуревич

35941. **Применение метода фильтрования для определения примесей в поваренной соли. Феррас-ди-Менезис-Жуниор** (Método de filtração para avaliar as impurezas do sal. Ferraz de Menezes Júnior J. B.), Rev. Inst. Lutz, 1956, **16,** Número único, 161—167 (порт.; рез. англ.)

Для определения примесей в поваренной соли (ПС), в частности в очищ. ПС., применен метод, основанный на изучении остатка на спец. фильтре (саузерлэнд лакто-фильтр) после фильтрования через этот фильтр 300 *мл* водн. р-ра 10 *г* ПС. Промытый водой остаток на фильтре сушат при 100°; взвешивают и вычисляют

содержание примесей. Для идентификации примесей полученный остаток изучают под микроскопом (таким образом обнаруживают колл. в-ва, природные пигменты и красящие в-ва, продукты жизнедеятельности микроорганизмов и т. д.). Для оценки степени очистки ПС пользуются шкалой стандартов, соответствующих различным кол-вам примесей. Т. Леви

35942. Объемный метод определения суммы полуторных окислов в почвах. Сафронкова Н. Н., Изв. Молд. фил. АН СССР, 1957, № 9(42), 73—83 (рез. англ., молд.)

При титриметрич. определении суммы полуторных окислов Al и Fe в почвах Al и Fe связывают в тартратный комплекс и выделяющуюся при этом к-ту титруют р-ром KOH в присутствии $CaCl_2$ с фенолфталеином. Определению не мешает присутствие до $\sim$ **3%** (по отношению к сумме полуторных окислов) SiO_2 и P_2O_5. Свободную к-ту в р-ре определяют в отдельной пробе титрованием р-ром KOH в присутствии NaF со смесью фенолфталеина и тимолового синего. Н. Чудинова

35943 П. Способ приготовления реактива для обнаружения следовых количеств окиси углерода в воздухе. Гвиздала, Грыч (Sposób przygotowywania odczynnika do wyktywania śladów tlenku węgla w powmietrzu. Gwizdała Michał, Grycz Adam) [Instytut Syntezy Chemicznej]. Польск. пат. № 36891, 20.01.56

Реактив для обнаружения следовых кол-в CO в воздухе готовят следующим образом. 1 *г* $PdCl_2$ растворяют в небольшом объеме воды, полученный р-р разбавляют водой, нагревают до 40° и прибавляют по каплям 1 *мл* р-ра Na_2SO_3 до образования осадка. Осадок отсасывают, промывают водн. р-ром C_2H_5OH, смешивают с 50 *мл* теплой воды (30°), содержащей 1 *мл* 0,1 н. р-ра Na_2HPO_4, и со 100 *г* носителя (кремнекислота с размером частиц 0,2—0,1 *мм*, обработанная 4%-ной HCl, промытая водой и высушенная при 900°) и полученную смесь высушивают. Приготовленный таким образом реактив пригоден для обнаружения 0,2 *мг* CO в 1 *л* воздуха; продолжительность обнаружения 1—2 мин. Т. Леви

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *А. А. Черкасский*

35944. Элементарный анализ в производственной лаборатории. I. Определение хлора. Хинцше (Elementaranalyse im Industrielaboratorium. I. Bestimmung von Chlor. Hintzsche Erich), Chem. Technik, 1957, 9, № 6, 355—361 (нем.)

Обсуждены различные способы определения Cl в органич. в-вах и показано, что в производственных условиях целесообразно пользоваться методом сожжения в токе O_2. Приведено несколько вариантов прибора Гроте-Крекелера для сожжения и поглотительных систем, в которых газообразные продукты сожжения поглощаются смесью р-ров NaOH и H_2O_2. Обсуждены электроды, pH-метры и мешалки, применяемые при потенциометрич. титровании Cl^- в поглотительном р-ре р-ром $AgNO_3$. Описаны особенности определения различных кол-в Cl в ряде органич. в-в. Т. Леви

35945. Определение содержания серы в органических соединениях в виде сульфата кондуктометрическим титрованием. Давид, Фодор, Богнар (Szerves vegyületek kéntartalmának szulfát alakban történö meghatározása konduktomtriás titrálással. Dávid Éva R., Fodor Mária, Bognár Rezső), Acta Univ. debrecen., 1956(1957), 3, № 2, 111—116 (венг.; рез. нем.)

При определении S в органич. соединениях по методу Гроте (сжигание в токе воздуха или O_2, поглощение SO_2 и SO_3 3%-ным р-ром H_2O_2 и определение кол-ва SO_4^{2-}) SO_4^{2-} определяют кондуктометрич. титрованием. При этом нет надобности в разложении H_2O_2. Эквивалентную точку находят графически в координатах сопротивление — кол-во *мл* титранта (0,05 н. р-ра ацетата бария). Для анализа берут 10—20 *мг* в-ва с содержанием S 6—20%. Ионы NO_3^- и Cl^-, образующиеся при сжигании в-в, содержащих N и Cl, понижают точность определения. Продолжительность анализа 1 час; относительная ошибка анализа менее 1%. И. Криштофори

35946. Элементарный органический анализ с применением микробомбы. Весовое микроопределение органического селена. Кондо (Kondo Asaji), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 9, 583—585 (японск.; рез. англ.)

Исследован простой микрометод определения органич. селена. В-во разлагают с Na_2O_2 в микробомбе, продукт разложения растворяют в воде, избыток H_2O_2 разлагают осторожным нагреванием с платиновой фольгой и нейтрализуют р-р конц. HCl. Суспензию фильтруют, прибавляют HCl до конц-ии ее 3—4 н. и восстанавливают образовавшуюся при разложении H_2SeO_3 водн. р-ром гидразина до Se, который образует красный осадок. Его превращают в черный Se, нагревая более 30 мин., и оставляют на ночь. Осадок Se отфильтровывают на стеклянном фильтре № 4, сушат и взвешивают. Присутствие N, S, галогенов (включая йод) не мешает. Ошибка $\pm 0,5\%$. Резюме автора

35947. Минерализация органических веществ. Тетраэтилсвинец. III. Гарсия-Эсколар, Ниньо-Мартинес (Mineralizacion de materiales organicos. Plomo tetraetilo, III. García Escolar L., Niño Martinez E.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, B53, № 2, 161—170 (исп.; рез. англ.)

Предложено проводить минерализацию $(C_2H_5)_4Pb$ (I) при помощи р-ров Cl_2 или JCl_3 (II) в CCl_4 (III). Р-ция проходит уже на холоду моментально и количественно, независимо от конц-ии Cl_2 (0,5—20%) и освещения (диффузный, солнечный, ламповый — 200 *вт*, УФ-свет, или темнота). К р-ру $\sim$0,3 *г* I в 10 *мл* III прибавляют по каплям 0,5%-ный р-р Cl_2 в III до полного осаждения $PbCl_2$. Осадок отфильтровывают через стеклянный пористый фильтр № 3, промывают III до удаления Cl_2 и высушивают при 100°. Вместо р-ра Cl_2 можно применять р-р II (20 *г* II в 100 *мл* III). Содержание Pb в полученном осадке определяют обычными весовыми или объемными методами. Н. Туркевич

35948. Масс-спектрометрический метод анализа смесей, содержащих тетрахлорэтан, трихлорэтилен и изомеры дихлорэтилена. Куприянов С. Е., Джагацпанян Р. В., Потапов В. К., Хим. пром-сть, 1957, № 5, 274—277

Приведены результаты анализа двух- и трехкомпонентных смесей тетрахлорэтана, трихлорэтилена и *цис-* и *транс*-дихлорэтиленов посредством масс-спектрометра МС-1 и описаны режим выполнения анализа и метод расчета. Показано, что в трехкомпонентных системах можно определять даже 1—2% в-ва с удовлетворительной точностью. Максим. ошибка определения для бинарных смесей 2,9% (абс.), а для тройных смесей 1,5% (абс.). Д. Васкевич

35949. Определение первичных хлоридов аллильного типа в смесях с изомерными третичными хлоридами. Лээтс К. В., Пилявская А. И., Коровкина М. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 2969—2974

Предложен способ колич. определения 1-хлор-3-метилбутена-2 (I) в смеси с 2-хлор-2-метилбутеном-3 (II). I количественно реагирует в ацетоновом р-ре с

безводным KJ, образуя соответствующее йодопроизводное. Р-цию ведут в присутствии избытка уротропина (III), с которым йодид I мгновенно образует соль четвертичного основания $[R\cdot C_6H_{12}N_4]^+J^-$. Избыток III титруют HCl в присутствии формалина; индикатор — бромфеноловый синий. В этих условиях III титруется, как однокислотное основание. Изучена кинетика р-ции I с KJ, с которым реагируют только первичные хлориды аллильного типа. II, так же как и другие третичные хлориды, с KJ не взаимодействуют. Метод использован для определения содержания геранилхлорида в смеси с его третичными изомерами.
Ю. Лянде

35950. **Упрощенный метод получения реактива Т Жирара.** Чакраварти, Митра (Simplified procedure for preparation of Girard's reagent T. Chakravarti R. N., Mitra M. N.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1957, **29**, № 3, 158—160 (англ.)

Упрощен метод получения $(CH_3)_3N(Cl)CH_2CONHNH_2$ (I) (Синтезы органических препаратов. 1949, Сб. **2**, стр. 100). К охлажденному до —10° р-ру $(CH_3)_3N$ (0,83 моля) в абс. этаноле прибавляют предварительно охлажденный до <0° $ClCH_2COOC_2H_5$ (0,86 моля), оставляют на ночь, прибавляют по каплям гидразингидрат (0,88 моля), через час охлаждают до 0°, быстро отсасывают осадок I, промывают охлажденным этанолом и сушат в вакуумэксикаторе. Дополнительную порцию I получают после отгонки от фильтрата части р-рителя под вакуумом. Выход I 80% от теоретического. $ClCH_2COOC_2H_5$ получают нагреванием $ClCH_2COOH$ с абс. этанолом, конц. H_2SO_4 и бензолом и отгоняют из реакционной смеси при 140—145°.
Н. Безингер

35951. **Колориметрическое определение 1,2-пропандиола и аналогичных соединений.** Джонс, Риддик (Colorimetric determination of 1,2-propanediol and related compounds. Jones Lawrence R., Riddick John A.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 8, 1214—1216 (англ.)

При дегидратации и перегруппировке пропиленгликоля (I) в конц. H_2SO_4 образуется смесь аллилового спирта и энольной формы пропионового альдегида. Оба в-ва образуют окрашенные в фиолетовый цвет комплексы с нингидрином, используемые для колич. определения. При содержании I от 5 до 50 γ в 1 *мл* образующаяся окраска подчиняется закону Бера. Точность определения ±2%, воспроизводимость результатов ±1%. Образование комплексов специфично для I и его полимеров, чувствительность метода позволяет определять 1 ч. I в 1000 ч. смеси других гликолей. Метод пригоден также для определения пропионового альдегида, аллилового спирта и образующих их в-в. 1—5 *г* смеси гликолей разбавляют водой до 100 *мл*. К 1 *мл*, содержащему не более 50 γ I, прибавляют 5 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают 10 мин. в водяной бане при 70°, охлаждают до 25°, прибавляют 0,20 *мл* 3%-ного р-ра нингидрина в 5%-ном водн. р-ре $NaHSO_3$ и выдерживают ~1 час. Разбавляют до 12,5 *мл* конц. H_2SO_4, размешивают и через 5 мин. фотометрируют при 595 *мμ*.
Ю. Лянде

35952. **Колориметрическое определение хлоралгидрата.** Малхотра, Ананд (Colorimetric estimation of chloral (hydrate). Malhotra O. P., Anand V. D.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 7, 501—504 (англ.)

Для определения хлоралгидрата (I), количественно гидролизующегося с образованием $CHCl_3$, использована цветная р-ция Фудживара с пиридином (II) и щелочью (красное окрашивание). Изучены влияние продолжительности нагревания, кол-ва I и присутствия примесей на интенсивность, а также стабильность окраски. Найдено, что оптимальная продолжительность нагревания при 100° составляет 5 мин., а окраска пиридинового слоя устойчива >1 часа и подчиняется закону Бера при применении как чистого, так и технич. II, но в среде чистого II интенсивность окраски больше, что позволяет определить меньшие кол-ва I. Присутствие HCl, C_2H_5OH и дихлорацетальдегида не мешает. 5 *мл* 40%-ного р-ра NaOH смешивают с 10 *мл* II, 2 *мл* ацетона и 5 *мл* водн. р-ра I (0,048—0,484 *мг/мл* — с технич. II или 0,0193—0,0962 *мг/мл* — с чистым II), смесь нагревают при встряхивании, охлаждают, отделяют пиридиновый слой, разбавляют его ацетоном до 20 *мл* и фотометрируют.
Т. Леви

35953. **Определение формальдегида по методу Ромийна в присутствии солей аммония.** Бос (Estimation of formaldehyde by Romijn's method in presence of ammonium salts. Bose S.), J. Indian. Chem. Soc., 1957, **34**, № 7, 497—500 (англ.)

Для устранения помех при определении CH_2O по методу Ромийна в присутствии солей NH_4 (NH_3 взаимодействует в щел. среде с JO^- с образованием черного осадка, состоящего из смеси NJ_3 и $NJ_3\cdot NH_3$ и реагирует с CH_2O) к анализируемому р-ру добавляют р-р $HgCl_2$, содержащий большой избыток KJ, что предотвращает взаимодействие между NH_3 и JO^- или CH_2O. К 5 *мл* ~0,1 *М* р-ра CH_2O, содержащего ⩽0,05 *М* NH_4Cl, прибавляют ~8 *мл* р-ра $HgCl_2$ и KJ (3 *г* $HgCl_2$ и 50 *г* KJ в 100 *мл* воды), 12,5 *мл* 0,1 н. р-ра J_2 и 2 *мл* 1 н. р-ра NaOH. Через ⩾20 мин. вводят 4 *мл* 1 н. HCl и титруют 0,05 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Погрешность определения CH_2O ± 0,25%. Установлено, что оптимальный избыток J_2 равен 33—50%. Описанный способ применим в присутствии гексаметилментетрамина при конц-ии его в р-ре 0,1—0,4 *М*.
Т. Леви

35954. **Хроматографический анализ смесей муравьиного, уксусного и акрилового альдегидов.** Неббья, Геррьери (L'analisi cromatographica delle miscele aldeide formica, acetica, acrilica. Nebbia Luisa, Guerrieri Franco), Chimica e industria 1957, 39, № 9, 749—750 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Для разделения формальдегида, ацетальдегида и акролеина и отделения их от других альдегидов (кротонового, коричного, бензойного, салицилового, пропионового, масляного) и кетонов (ацетона, метилэтилкетона) хроматографически разделяют соответствующие 2,4-динитрофенилгидразоны (I), которые получают, смешивая на холоду водн. р-ры альдегидов с насыщ. р-ром 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н. HCl. Осадок I отфильтровывают, промывают, высушивают и растворяют в толуоле или $CHCl_3$ (II). Р-р (<100 γ альдегида) пропускают через колонку (диам. 5 *мм*, длина 25—30 *см*), наполненную MgO, содержащим ~20% $Mg(OH)_2$. Элюируют при помощи 8—10 *мл* смеси II с пиридином (III) или с пиридиновыми основаниями (IV) в течение 20—25 мин. Применяют смеси: II + III (2 : 1 и 7 : 3), II + смесь β и γ-пиколинов (7 : 3), II + метилэтилпиридин (7 : 3), эфир + IV (10 : 3 и 7 : 3). Формальдегид, ацетальдегид и акролеин образуют хорошо разделяющиеся полосы, окрашенные в разные цвета. По ширине отдельных полос можно определить с точностью до 2% относительное содержание этих альдегидов в смеси. Для приготовления адсорбента прокаливают основной карбонат Mg при 700—800°, выдерживают полученный препарат 12—24 час. в атмосфере насыщ. водой и для активирования нагревают 1 час при 250°.
Н. Туркевич

35955. **Микроаналитическое исследование компонентов эфирных масел. III. Открытие альдегидов методом хроматографии на бумаге.** Хаяси, Хасимото (Studies on the microanalysis of essential oil components. III. The detection of aldehydes by paper chromatography. Hayashi Keiichiro, Hishimoto Yohei), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 1, 74—77 (англ.)

Для разделения альдегидов (I), присутствующих в эфирных маслах, предложено 2 варианта хроматографии на бумаге: 1. Хроматография I методом обращенной фазы на бумаге, обработанной силиконом. 2. Распределительная хроматография бисульфитных соединений I и лактонов с водн. неподвижной фазой. 1. Полоску фильтровальной бумаги погружают в 2%-ный р-р силикона 1107 Дау-Корнинг в C_6H_6, р-ритель выпаривают, бумагу выдерживают 0,5 часа при 150°. Пробу, содержащую I, растворяют в гексане или C_2H_5OH (1 : 10—20). В качестве проявителей применяют 50%-ный р-р эфира в лигроине, лигроин, CH_3OH и смесь C_6H_6—C_2H_5OH (1 : 1), в качестве окрашивающих реагентов — р-ры 2,4-динитрофенилгидразина, *n*-фенилендиамина, *n*-нитроанилина. Приведены величины R_f для алифатич., ароматич. и терпеновых I. 2. Пробу, содержащую I или лактоны, смешивают с большим избытком 30—35%-ного р-ра $NaHSO_3$, нагревают до кристаллизации, кристаллы отфильтровывают, промывают и растворяют в воде (1 : 10—20). Р-р наносят на бумагу, пропитанную $NaHSO_3$, проявляют 5—6 час. лигроином или гексаном и выявляют хроматограмму перечисленными выше реактивами или в УФ-свете. Для колич. определения I по хроматограмме рекомендуется применение автоматич. денситометра. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 1017. Т. Леви

35956. Синтез кетонов по Фриделю — Крафтсу и Фризу. Определение содержания кетонов в реакционной смеси. Определение орто- и пара-изомеров при совместном присутствии. Шимоньи, Токар (Friedl-Crafts- és a Fries-féle ketonszintézisek vizgàlata. Oxovegyület meghatározására a reakcióelegyben, orto és para izomerek meghatározása egymás mellett. Simonyi István, Tokár Géza), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 1, 11—14 (венг.; рез. нем.)

Опубликованный ранее метод определения оксосоединений (РЖХим, 1956, 65366.) пригоден для определения содержания кетонов, образующихся по методам Фриделя — Крафтса и Фриза непосредственно в реакционной смеси. При действии изопропилата Al (I) и хлоризопропилата Al (II) кетоны восстанавливаются и отщепляют эквивалентное кол-во ацетона, которое определяют после его перегонки. При такой обработке смесей изомерных оксиацетофенонов или оксипропиофенонов количественно определяются только пара-изомеры, а орто-изомеры совсем не расщепляются. Последние при действии II обнаруживают сильную флуоресценцию (Ф), интенсивность которой пропорциональна их конц-ии. Содержание орто-изомера определяют на основании измерения интенсивности Ф. I не вызывает Ф. Присутствие $AlCl_3$ мешает определению, поэтому реакционную смесь разлагают водой, экстрагируют бензолом, обезвоживают сульфатом натрия и только потом измеряют Ф. Пара-изомер не мешает даже в тысячекратном избытке. Метод позволяет контролировать ход перегруппировки Фриза с точностью до ±2—3%. Приведены подробные методики анализов. И. Криштофори

35957. Определение щелочных солей органических кислот обратным титрованием в неводных средах. Блейк (The determination of alkali salts of organic acids by residual nonaqueous titration. Blake Martin I.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 3, 163—166 (англ.)

Предложен метод обратного титрования щел. солей органич. к-т в неводн. средах: 25 *мл* 0,1 н. р-ра $HClO_4$ в лед. CH_3COOH (I) прибавляют к р-ру 1 *мэкв* соли в I. Размешивают до полного растворения, избыток $HClO_4$ титруют 0,1 н. р-ром CH_3COONa в I. Титрование — потенциометрическое или визуальное (в присутствии индикатора метилового фиолетового). Метод отличается простотой, быстротой и точностью до 0,1% (для тартрата Na), превышающей точность классич. методов. Плохая растворимость солей в I не мешает определению, как в случаях прямого титрования. Метод проверен для тартратов, ацетатов, цитратов, бензоатов и салицилатов щел. металлов. Большинство этих солей титруется воспроизводимо, но с точностью до 1,5—3%. Ю. Лянде

35958. Криоскопический метод определения степени чистоты циклогексана. Рябова Н. Д., Грахова С. Г., УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Химия фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 3, 89—93 (рез. узб.)

Для очитки циклогексана (I) применялась обработка его SiO_2 и последующая дробная кристаллизация. Установлено, что коэф. рефракции при содержании I 95 мол.% и выше практически не меняется. Поэтому для определения степени чистоты I рекомендуется определять т-ру кристаллизации (ТК), резко меняющуюся при незначительном содержании примесей. ТК 100,00%-ного I 6,40°. В интервале конц-ий I 96,00—100,00 мол.% (в смесях с бензолом и толуолом) ТК линейно зависит от конц-ии I. Приведен соответствующий график, который можно использовать для определения конц-ии I. Д. Васкевич

35959. Капельные реакции на нитрометран, монохлор(бром)-уксусную кислоту, диметилсульфат, йодистый метил и метилсерную кислоту. Фейгль, Голдстейн (Spot tests for nitromethane, monochloro(bromo)acetic acid, dimethyl sulfate, iodomethane, and methylsulfuric acid. Feigl Fritz, Goldstein David), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1522—1523 (англ.)

При конденсации нитрометана (I) с 1,2-нафтохинон-4-сульфокислотой в щел. среде образуется сине-фиолетовое, растворимое в воде *n*-хиноидное соединение. Р-ция специфична для I. Она использована для качеств. определения I в присутствии других нитропарафинов, а также монохлор-(II) и монобром (III) уксусной к-ты, диметилсульфата (IV), йодистого метила (V) и метилсерной к-ты (VI), образующих I при взаимодействии с $NaNO_2$. Реактив — 0,5%-ный водн. р-р Na-соли 1,2-нафтохинон-4-сульфокислоты. Щел. агент — CaO. Открываемый минимум для I — 0,6 γ, II 5 γ, III 10 γ, IV 50 γ, V 80 γ, VI 100 γ. Приведены прописи качеств. определений I—VI в капельных пробах. Ю. Лянде

35960. Модифицированный метод определения мочевины с помощью диацетила. Ле-Мар, Буцин. (Modification of the diacetyl determination of urea. LeMar Ralph L., Bootzin David), Analyt. Chem., 1957, 29, № 8, 1233—1234 (англ.)

Уточнен метод колориметрич. определения мочевины (I) с помощью диацетила (II): увеличен объем р-ров реагентов, уменьшена конц-ия р-ра II с целью повышения стабильности реактива и окраски, нагреванием ускорено развитие окраски. 5 *мл* р-ра, содержащего 15—45 γ I в 1 *мл*, смешивают в пробирке с 5 *мл* реактива (1 объем 5%-ного р-ра II в сп. + 99 объемов смеси 1 ч. конц. H_2SO_4, 3 ч. 85%-ной H_3PO_4 и 4 ч. H_2O). Через 5 мин. пробирку закрывают пробкой с воздушным холодильником, нагревают 20 мин. в кипящей воде, защищая от света, немедленно охлаждают, погрузив в воду при 4—6° на 10 мин., и измеряют поглощение света при 480 *мμ*. Расчет производят по калибровочной кривой. Метод применим также для р-ров, содержащих примесь $NaNO_2$ (III). В этом случае в расчет вводят поправку по ф-ле: $C = C'/(1-0{,}0046\,C'')$, где C — истинная конц-ия I, C' — найденная конц-ия I, C'' — конц-ия III. Ю. Лянде

35961. Качественная проба на нитроглицерин. Ламонд (A qualitative test for nitroglycerine. Lamond J.), Analyst, 1957, 82, № 8980, 768—769 (англ.)

Для открытия нитроглицерина (I) к спирт. экстракту анализируемого в-ва прибавляют равный объем свежеприготовленного реактива Несслера. При конц-ии I в спирт. р-ре $\geqslant 1\%$ быстро образуется черный осадок Hg, при конц-ии I $\sim 0{,}1\%$ развивается желтая окраска, медленно переходящая в коричневую. Присутствие нитрогликоля не мешает. Установлено, что активным восстановителем, реагирующим с реактивом Несслера, является образующийся в процессе р-ции альдегид. При анализе взрывчатых в-в тонкоизмельченную пробу (2—5 *г*) экстрагируют 80%-ным C_2H_5OH (5—10 *мл*) для отделения I от бо́льшей части мешающих в-в (нитроцеллюлозы, нитрогуанидина и динитротолуола). Вместо C_2H_5OH можно применять *изо*-C_3H_7OH. Т. Леви

35962. **Отделение саркозина от метиламиндиуксусной кислоты. Каллум** (The separation of sarcosine from methylaminediacetic acid. Cullum D. C.), Analyst, 1957, 82, № 977, 589—591 (англ.)

К пробе р-ра саркозина (I), содержащего 2—2,5 *г* натриевой соли I, добавляют 100 *мл* воды, каплю фенолфталеина и, при отсутствии щел. р-ции, каплю 1 н. NaOH, кипятят 15 мин. для удаления метиламина и после охлаждения добавляют водой до 100 *мл*. Колонка для хроматографирования размером 400×18 *мм*, наполненная смолой Де-Ацидит Е, снабжена краном внизу и резервуаром для р-ра вверху. Смолу предварительно промывают 6 раз 1 н. NaOH, водой, 1 н. HCl и снова водой, порциями по 250 *мл* каждой жидкости. По окончании промывают водой до остаточной кислотности 0,01 н. На колонку наливают 20 *мл* р-ра I, скорость течения $\leqslant 4$ *мл/мин*; вытекшую жидкость отбрасывают. Когда жидкость опустится до верхнего уровня смолы, стенки колонки омывают 20 *мл* воды (из пипетки) и собирают элюат. Когда жидкость снова опустится до верхнего уровня смолы, колонку и резервуар заполняют водой и продолжают собирать элюат до объема 120 *мл*, содержащих весь I. После каждого анализа смолу промывают 250 *мл* 1 н. NaCl в 0,02 н. HCl и 250 *мл* воды. После 10 анализов промывают, как при приготовлении колонки. Смолу можно заменить маркой Де-Ацидит G. Как I, так и метиламиндиуксусная к-та элюируются количественно.

М. Пасманик

35963. **Количественное определение гидроксамовых кислот методом бумажной хроматографии. Идзуми, Ямада** (Izumi Gaku, Yamada Yutaka), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 7, 902—905 (японск.)

Гидроксамовые к-ты (I) разделяют методом бумажной хроматографии посредством смеси бензин-изоамиловый спирт (1 : 1). Хроматограммы обрабатывают р-ром $FeCl_3$, образующим с I окрашенные комплексные соединения. Колич. определение I основано на колориметрировании окрашенных комплексов после хроматографич. разделения I на бумаге. Ким Су Ен

35964. **Хроматографическое разделение и анализ смесей углеводородов. Пэн Шао-и, Хуан Синь-фэнь, Юй Хун-фань** (Peng Shao-yi, Huang Hsin-fun, Yu Hung-fan), Жаньляо сюэбао, Acta focalia sinica, 1956, 1, № 2, 109—129 (кит.; рез. англ.)

Описан новый метод хроматографич. анализа двойных смесей парафин (I)-ароматич. углеводород (II) и 1-олефин (III), содержащих до 15% II или III, с помощью калибровочных кривых. Ошибка анализа — соответственно 0,2 и 0,5 об.%. Метод разделения I и II основан на вытеснительном проявлении хроматограммы пентеном-1 при низкой т-ре и дает лучшие результаты, чем применяющееся обычно элюирование пентаном. Предложено эмпирич. ур-ние для анализа тройной системы I—II—III. Метод пригоден для анализа бензинов, полученных при разгонке нефти, синтетич. бензина, полученного по методу Фишера и Тропша, и крекинг-бензинов. Сун-Ин-Чжу

35965. **Анализ смесей *м*-крезола и *п*-крезола методом спектрофотометрии в ультрафиолетовой области. Падхье, Суле** (Analysis of *m*-cresol and *p*-cresol mixtures by ultraviolet spectrophotometry. Padhye M. R., Sule B. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 9, B426—B427 (англ.)

Для определения *м*-(I) и *п*-крезола (II) в смесях использован ранее описанный метод (РЖХим, 1955, 16539), основанный на измерениях поглощения р-ра смеси в CH_3COOH: 1) при длине волны, соответствующей точке, в которой кривые поглощения I и II пересекаются (273,7 *мμ*); 2) при длине волны, при которой наблюдается максим. различие между величинами оптич. плотности р-ров I и II (283,7 *мμ*). Содержание I определяют по прямой, выражающей зависимость между относительным содержанием I в смеси (x_1) и отношением поглощений A'/A'' (где A' — поглощение при 283,7 *мμ*, A'' — то же при 273,7 *мμ*), построенной по основанному на законе Бера ур-нию: $A'/A'' = (a_1x_1 + a_2x_2)/a''$ (где a_1 — поглощение I при 283,7 *мμ*, a_2 — поглощение II при 283,7 *мμ*, a'' — поглощение I и II при 273,7 *мμ*, x_2 — относительное содержание II в смеси). Точность метода от —0,6 до +1,2%. Т. Леви

35966. **Исследование кислых компонентов каменноугольной смолы. Сообщение 8. Упрощенный метод определения *м*- и *п*-крезола. Негоро,** Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1956, 14, № 1, 40—41 (японск.)

Сообщение 7 см. РЖХим, 1958, 35584.

35967. **К вопросу анализа фталевого ангидрида. Школьман Е. Е., Ворошилова Н. М.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 11, 1716—1719

Конц-ию фталевого ангидрида (I) определяют по ГОСТ 7119-54 титрованием щелочью р-ров I до этерификации и после этерификации безводн. метанолом (II). При расчете вводят поправку на неполноту этерификации (99,4% от теоретич.). Установлено, что при применении II, тщательно обезвоженного с помощью метилата Mg, этерификация протекает на 100%, вводить поправку в расчет излишне и содержание I в % (x) можно вычислять по ф-ле $x = (v/g - v_1/g_1)\ 0{,}07406 \cdot 100$, где g и g_1 — навески I в *г*, оттитрованные без предварительной этерификации и после нее, v и v_1 — соответствующие расходы 0,5 н. р-ра NaOH на титрования в *мл*, 0,07406 — кол-во I в *г*, соответствующее 1 *мл* 0,5 н. р-ра NaOH. Ю. Лянде

35968. **Хроматография органических соединений с кислыми свойствами на бумаге, пропитанной несколькими буферными растворами. Шмолл, Вуллиш, Коларуссо, Келлер, Шейфер** (Chromatography of organic acidic compounds on multibuffered paper. Schmall Morton, Wollish E. G., Colarusso Remo, Keller C. W., Shafer E. G. E.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 791—794 (англ.)

Методом, примененным ранее для разделения органич. оснований (РЖХим, 1957, 26379), осуществлено хроматографич. разделение ряда органич. к-т и фенолов на бумаге, последовательные участки которой пропитаны буферными р-рами со ступенчато увеличивающимися значениями pH (от 7,8 до 12,6). Разделены смеси, содержащие бензойную к-ту (I), ряд барбитуратов (II), эфиры *п*-оксибензойной к-ты (III) и гексилрезорцин (IV). Р-р пробы (~ 15 γ в-ва) наносят на линию старта, бумагу вносят в камеру, насыщенную парами воды и $CHCl_3$, через ~ 18 час. проявляют хроматограмму $CHCl_3$ нисходящим способом в течение 3 час., высушивают и анализируют ее в коротковолновой части УФ-света. I, II и III обнаруживаются в виде

темных пятен на светлом фоне, **IV** — опрыскиванием последовательно р-рами 4-метокси-2-нитродиазобензола и Na_2CO_3. **I** и **II** располагаются на хроматограмме сообразно величинам их p*K*; расположение **III** и **IV** не зависит от pH и определяется только свойствами р-рителей. Приведены величины *R* для **I**—**IV** и значения pH, соответствующие расположению зон отдельных в-в. Т. Леви

35969. Определение салициловой кислоты в аспирине. Строд, Стюарт, Шотт, Колман (Determination of salicylic acid in aspirin. Strode Clifton W., Jr, Stewart F. N., Schott H. O., Coleman O. J.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 8, 1184—1186 (англ.)

Усовершенствован известный колориметрич. способ определения салициловой к-ты (**I**) в ацетилсалициловой к-те (**II**) и таблетках аспирина в виде салицилата $Fe(3+)$. При определении учитывается кол-во **I**, образующейся в ходе анализа вследствие гидролиза **II**. Определение ведут в строго регламентированных условиях: т-ра 25°, pH 2,9, и точно измеряют продолжительность определения для вычисления поправки на гидролиз. Полученный окрашенный р-р фотометрируют при 515 *мμ* (для розовых таблеток аспирина 575 *мμ*) или колориметрируют визуально — методом стандартных серий. Точность и воспроизводимость обоих вариантов метода 0,005%. Ю. Лянде

35970. Новый метод открытия фенола и салициловой кислоты. Баба (Baba Toshitomo), Канто гакуин дайгаку когакубу кенкю хококу, J. Technol. Res., 1957, **2**, № 1, 91—94 (японск.; рез. англ.)

При кипячении 10 *мл* р-ра, содержащего фенол (**I**) или салициловую к-ту (**II**), с 0,5 *г* сухого $NaHCO_3$ и 0,05—0,15 *г* J_2, кристаллич. или растворенного в спирте или в водн. р-ре KJ, выпадает мелкий розовый осадок тетрайоддифенохинона, образующегося в результате вторичной р-ции между $NaHCO_3$ и трийодфенолом. Чувствительность р-ции 1 : 100 000, но при высоких конц-иях **I** или **II** она понижается. Резюме автора

35971. Исследование поглощения йода амилозой. Холло, Сейтли (Badania nad absorpcją jodu przez amylozę. Hollό J., Szejtli I.), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 10, 429—433 (польск.; рез. русск., франц., нем.)

Предложен новый точный и специфич. метод определения крахмала (**I**) амперометрич. титрованием 0,005—0,01 н. р-рами J_2 с Pt-электродами. Метод использован также для колич. контроля процесса старения амилозы (**II**), сопровождающегося пропорциональным уменьшением способности **II** к р-ции с J_2, и для исследования взаимодействия **II** с J_2. Йод сначала присоединяется к внутренней сфере цепочек **II**, причем вязкость р-ра **II** не изменяется, а затем на поверхности цепочек **II**, что вызывает увеличение вязкости р-ра **II**. Щелочь понижает способность **I** к взаимодействию с J_2, поэтому при приготовлении индикаторного р-ра **I** ее присутствие недопустимо. Для выполнения амперометрич. титрования к навеске **I** 4—6 *мг* добавляют 25 *мл* воды и нагревают; после охлаждения добавляют 5 *мл* 1 н. HCl, устанавливают электроды и титруют при перемешивании р-ром J_2, строя кривую титрования в системе координат объем титранта (*мл*) — сила тока (*мка*). Содержание **I** (%) вычисляют по ф-ле $x = B \cdot 100/A$, где *A* — кол-во J_2, поглощаемого чистым **I**, *B* — кол-во J_2, поглощаемого исследуемой пробой определяемое амперометрич. титрованием. Установлено, что $A = 5{,}45 \pm 0{,}05\%$. Погрешность определения **I** не превышает ± 1%. Т. Леви

35972. Подвижность некоторых многоатомных спиртов, сахаров, кислот и других соединений. Реакции на бумаге с реактивом Година. Ламбу (Mobilities of some polyols, sugars, acids, and other compounds. Reactions on paper with the Godin reagent. Lambou M. G.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1449—1451 (англ.)

Исследовано разделение на бумаге 56 соединений: многоатомных спиртов и фенолов, сахаров, к-т и их производных. Приведены значения R_f и окраски пятен после действия реактива Година в обычном и УФ-свете. На бумагу наносили капли р-ра, содержащего 100 γ в-ва в 1 *μл* (диаметр пятен 2—4 *мм*), бумагу высушивали на воздухе, проявляли 16—21 час при 25,5° смесью пропанол-1-этилацетат-вода (7 : 1 : 2), обрабатывали хроматограмму свежеприготовленным реактивом Година (1 объем 1%-ного р-ра ванилина в этаноле + 1 объем 3%-ного водн. р-ра $HClO_4$), выдерживали ее 10 мин. при 85° и наблюдали характерные для каждого в-ва окраски в обычном и УФ-свете. Для колич. определения простых сахаров рекомендуется 2-мерное разделение, в качестве второго р-рителя применяется фенол, насыщенный водой. Некоторые в-ва можно определять этим методом в УФ-свете при конц-ии р-ра 10—25 *γ/μл*. Д. Васкевич

35973. Разделение изомеров хлоранилина методом противоточного распределения. Катино (Separazione col metodo della ripartizione in controcorrente delle cloroaniline isomere. Catino Antonio), Ann. chimica, 1957, **47**, № 9, 951—962 (итал.)

Исследовано влияние pH среды на эффективность разделения изомеров хлоранилина (**I**) методом Крэга с применением циклогексана и цитратно-фосфатных буферных р-ров. Конц-ия **I** определялась спектрофотометрически при 290 *мμ* (*о*-**I**), 291 *мμ* (*м*-**I**) и 299 *мμ* (*п*-**I**). Опыты со смесью изомеров **I** (1 : 1 : 1) показали, что *о*-**I** может быть полностью отделен при pH 2,59, а *м*-**I** и *п*-**I** разделены при pH 2,2. Оптимальное разделение изомеров происходит при pH 3,25. Н. Туркевич

35974. Определение сульфокислот в присутствии серной кислоты. Применение к анализу кислых гудронов. Черкез, Попеску (Dozarea acizilor sulfonici alături de acidul sulfuric. Aplicaţie la analiza gudroanelor acide. Cerchez Vasile, Popescu Ovid), Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 1956, **7**, № 1-4, 155—165 (рум.; рез. русск., франц.)

При определении H_2SO_4 (**I**) в р-рах, содержащих сульфокислоты (**II**), наряду с $BaSO_4$ осаждаются сульфонаты Ba. Для определения истинного содержания **I** осадок Ba-солей сушат 1,5 часа при 110°, взвешивают и прокаливают. При этом сульфонат теряет органич. остаток и $^1/_2$ SO_2 и переходит в $BaSO_4$. По разности весов высушенного и прокаленного осадков можно вычислить содержание **II** (если известен их средний мол. вес) и **I**. Для солярового масла средний мол. вес **II** равен 200 (определен эмпирически). При анализе кислых гудронов разных фракций нефти (керосиновой, соляровой, масляной) навеску 2—5 *г* экстрагируют смесью воды (20—40 *мл*) и хлороформа или нитробензола (30—50 *мл*) и отделяют водную часть, в которую переходят **I** и **II**. Экстракцию водой повторяют и в полученном водн. р-ре определяют общую кислотность, **I** и **II**, как указано выше. Абс. ошибка определения ± 0,4%. Б. Маноле

35975. Количественное определение тиоспиртов и тиофенолов. Обтемперанская С. И., Терентьев А. П., Бузланова М. М., Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 3, 145—147

Метод основан на цианэтилировании тиоспирта (**I**) или тиофенола (**II**) известным кол-вом р-ра акрилонитрила (**III**) в диоксане и определении избытка **III** по ранее описанному методу (РЖХим, 1957, 41545). К 0,05—0,1 *г* **I** или **II**, помещенных в колбу с притертой пробкой, прибавляют 5 *мл* р-ра **III** (1,1—1,3 *г* в 50 *мл* диоксана, очищенного от перекисей), перемеши-

вают, через 1—5 мин. (II и низшие I) или через 1 час (высшие I) прибавляют 20 *мл* 1 н. р-ра Na_2SO_3, 10 капель р-ра тимолфталеина (0,1 *г* в 100 *мл* спирта) + + 2 капли ализаринового желтого (0,1 *г* в 100 *мл* H_2O) и титруют выделившуюся щелочь 0,1 н. р-ром HCl; одновременно проводят глухой опыт. Точность метода ± 0,2—0,3%. А. Зозуля

35976. **Быстрое определение антрацена диеновой реакцией. Такэути, Фурусава** (Takeuchi Tsugio, Furusawa Motohisa), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 10, 621—625 (японск.; рез. англ.)

Для колич. определения антрацена при помощи диеновой р-ции с малеиновым ангидридом (I) предложена новая, более быстрая и точная модификация метода. 0,5 *г* в-ва и 0,5 *г* I растворяют в 10 *мл* ксилола в колбе, соединенной с воздушным холодильником, нагревают, поддерживая слабое кипение в течение 30 мин., смесь охлаждают до комнатной т-ры, приливая к ней 80 *мл* дистил. воды, прибавляют 5 *мл* CCl_4, р-р встряхивают и после расслоения титруют 0,25 н. р-ром NaOH в присутствии смешанного индикатора крезоловый красный + тимоловый голубой. Р-р снова встряхивают незадолго до конечной точки титрования. Глухой опыт с I проводят следующим образом. I растворяют в 100 *мл* воды и титруют р-р 0,25 н. р-ром NaOH. Этот метод применим для анализа антрацена, содержащего примеси карбазола или фенантрена. Определение может быть выполнено в течение 1 часа. Наибольшая ошибка ±0,3%. Лянде

35977. **Хроматография паратиона на фильтровальной бумаге, пропитанной кремневой кислотой. Асакава, Суванаи** (Asakawa Masaru, Suwanai Masana), Нихон оё добуцу контю гаккайси, Japan. J. Appl. Entomol. and Zool., 1957, 1, № 1, 67-68 (японск.)

Хроматографическое исследование паратиона (О,О-диэтил-О-*п*-нитрофенилтиофосфата) на бумаге, пропитанной кремневой к-той, показало, что он содержит примеси: *п*-нитрофенола, O,S-диэтил-О-*п*-нитрофенилтиофосфата (O,S-изомер) и двух неизвестных в-в. В качестве р-рителей применяли *н*-гексан, *н*-гексан, насыщенный водой, смесь: *н*-гексан-CH_3COOH-H_2O (10 : 2 : 1) и смесь: петролейный эфир-CH_3COOH-H_2O (10 : 2 : 1); проявитель — 5%-ный р-р щелочи. Применение бумаги, пропитанной кремневой к-той, улучшает разделение. Ким Су Ен

35978. **Хроматография паратиона и родственных соединений на бумаге. Коикэ** (Koike Hisayoshi), Нихон оё добуцу контю гаккайси, Japan. J. Appl. Entomol. and Zool., 1957, 1, № 1, 68-70 (японск.)

Паратион (О,О-диэтил-О-*п*-нитрофенилтиофосфат) (I), параоксон (О,О-диэтил-О-*п*-нитрофенилфосфат), этилхлортион (О,О-диэтил-О-2-хлор-4-нитрофенилтиофосфат) и их диметильные аналоги хроматографически разделяются на бумаге при применении р-рителей: хлороформа, этилового спирта и воды, и окрашивании 5%-ным спирт. р-ром KOH. Оптимальная т-ра проявления 80°. Определены значения R_f для перечисленных в-в. В образце I обнаружены примеси *п*-нитрофенола и S-этил-изомера I. Ким Су Ен

35979. **Спектры поглощения в ультрафиолетовой области и хроматография на бумаге 2-тиогидантоинов. Элмор, Огл** (Ultraviolet absorption spectra and paper chromatography of 2-thiohydantoins. Elmore D. T., Ogle J. R.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4404—4407 (англ.)

Определены величины R_f 2-тиогидантоина и его 24 замещенных при хроматографии на бумаге с помощью *н*-бутанола, насыщенного водой (бумага ватман № 11), и смесей циклогексан-*н*-бутанол-90%-ная уксусная к-та (60 : 20 : 20) и циклогексан-пропанол-2-90%-ная уксусная к-та (65 : 15 : 20) (ватман № 52). В последнем случае хроматографию осуществляли в темноте вследствие светочувствительности р-ров. Для разделения 2-тиогидантоинов, содержащих основные или кислотные группы, применен электрофорез на бумаге ватман № 54 при напряжении 4 *в/см*, в среде цитратно-фосфатного буфера, pH 5,9. Измерены УФ-спектры поглощения свежеприготовленных р-ров тех же в-в в 95%-ном этаноле. Закон Бера соблюдается для $(1,5—5,0) \cdot 10^{-5}$ молярных р-ров. Кривые поглощения имеют 2 максимума (~ 261—271 и ~ 220—230 *мμ*) и минимум при 240 *мμ*. Для большинства соединений характерен максимум при 266 ± 1 *мμ* ($\varepsilon = 18\,500 \pm \pm 700$). Введение боковых цепей в положения 5 и 1 цикла 2-тиогидантоина незначительно смещает максимум в длинноволновую область (до 271 *мμ*). Полезной константой для характеристики 2-тиогидантоинов является отношение величины оптич. плотности при 270 и 260 *мμ*; оно увеличивается при введении в положение 5 радикала с разветвленной цепью, арила, гетероцикла или группы, содержащей атом S. Величины R_f и спектрофотометрич. характеристики можно использовать для идентификации и определения 2-тиогидантоинов. Д. Васкевич

35980. **Количественное определение эрготамина и эрготоксина методом хроматографии на бумаге. Джонс, Катьяма, Тайлер** (The quantitative estimation of ergotamine and ergotoxine by paper chromatography. Jones D. D., Katyama H., Tyler V. E., Jr), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 7, 426—427 (англ.)

Для колич. определения эрготамина (I) и эрготоксина (II) использована прямо пропорциональная зависимость значения R_f от конц-ии в-ва при хроматографировании по способу, описанному в литературе (Brindle H. и др., J. Pharm. and Pharmacol., 1951, 3, 793), на бумаге Ватман № 1, пропитанной буферным р-ром pH 4 и высушенной на воздухе. На бумагу наносят ряд проб спирт. р-ра I или II, содержащих 10, 15, 20, 25 и 30 γ в-ва, нанося последовательно капли исходного р-ра ⩽ 10 *μл* и высушивая бумагу после нанесения каждой капли. Бумагу выдерживают 2 часа в парах $CHCl_3$ и проявляют хроматограмму $CHCl_3$, насыщ. 0,1 *М* р-ром лимонной к-ты, в нисходящем токе в течение 90 мин. Положение фронта определяют в УФ-и вычисляют величины R'_{fx}. В тех же условиях проводят контрольный опыт с 10 γ I или II и определяют соответственно величину $R'_{f_{10}}$. Содержание I и II вычисляют по линейной зависимости между этой величиной и величиной $\Delta R'_f - R'_{fx} = R'_{f_{10}}$. Точность определения ±2,5—3 γ. Д. Васкевич

35981. **Определение α-эпоксидов, содержащих третичный атом углерода, путем каталитической изомеризации с бромистым цинком. Дурбетаки** (Determination of alpha-epoxides containing a tertiary carbon atom via catalytic isomerization with zinc bromide. Durbetaki A. J.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1666—1668 (англ.)

Предложен метод определения α-эпоксидов, содержащих третичный атом C, основанный на их изомеризации в присутствии $ZnBr_2$ в альдегиды и на весовом определении последних в виде 2,4-динитрофенилгидразонов. 2—3,5 *г* α-эпоксида (I), 5 *мл* сухого бензола, 10% от веса I безводн. жидкого олефина (α-пинен, α-метилстирол, диизобутилен) и < 0,05 *г* безводн. плавленого $ZnBr_2$ нагревают 10 мин. в колбе, соединенной с воздушным холодильником, при 98 ± 0,1°, охлаждают до комнатной т-ры, промывают холодильник свободным от карбонильных соединений изопропиловым спиртом (II), растворяют реакционную смесь в II и доводят объем р-ра до 100 *мл*. 3—4 *мл* этого р-ра

вносят в смесь 25 *мл* II и 50 *мл* р-ра 9 *г* 2,4-динитрофенилгидразина ч. д. а. в 1 *л* 2 н. HCl, 5—10 мин. нагревают до 50—60° в водяной бане и оставляют в лед. бане на 1 час. Осадок отфильтровывают на фильтре с пористой пластинкой, промывают 50 *мл* холодной 2 н. HCl, сушат в вакууме при 50° и взвешивают. Точность метода в пределах 1%. В присутствии альдегидов или кетонов вносят соответствующую поправку. Гексан, эфир, $CHCl_3$ не мешают; C_2H_5OH, H_2O мешают. Метод успешно использован для определения окисей α-пинена, камфена, 1,2-диизобутилена и α-метилстирола. М. Пасманик

35982. **Определение папаверина и наркотина с помощью рейнеката аммония. Ли Кум-Татт, Фармило** (Determination of papaverine and narcotine by using ammonium reineckate. Lee Kum Tatt, Farmilo Charles G.), Nature, 1957, **180**, № 4597, 1288—1289 (англ.)

Разработан новый метод анализа смеси папаверина (I) и наркотина (II). I в присутствии $CHCl_3$ и водн. р-ра к-ты образует осадок с рейнекатом аммония (III), а II растворяется в слое $CHCl_3$, окрашивая его в красный цвет. Р-р I и II в $CHCl_3$ встряхивают 30 мин. с 0,1 н. р-ром HCl и 2%-ным р-ром III. Осадок рейнеката I отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре и определяют колориметрически при 525 *мμ*. Слой хлороформа в фильтрате отделяют, промывают 1%-ным водн. р-ром $AgNO_3$ и выпаривают, получая бесцветные кристаллы II, который определяют титрованием в неводн. среде р-ром $HClO_4$ в CH_3COOH с кристаллич. фиолетовым в качестве индикатора. Ю. Лянде

35983. **Использование оксицеллюлозы для анализа водных растворов алкалоидов, применяемых для инъекций. Элвидж, Проктор, Бейнс** (The use of oxycellulose in the assay of aqueous alkaloidal solutions for injection. Elvidge D. A., Proctor K. A., Baines C. B.), Analyst, 1957, **82**, № 974, 367—372 (англ.)

Оксицеллюлоза (I), содержащая 16—22% COOH, использована в качестве катионита для колич. отделения алкалоида (II) от бактериостатич. в-ва — фенола (III) или хлоркрезола (IV). II—IV определяют в соответствующих фракциях элюата спектрофотометрически. 1 *г* порошкообразной I растирают с 50 *мл* 1 н. H_2SO_4 и переносят в колонку, чертеж которой приводится. После уплотнения I покрывают кусочком стеклянной ваты и колонку промывают под небольшим давлением ~ 200 *мл* воды до получения элюата, свободного от к-ты. Последние 5 *мл* элюата проверяют в спектрофотометре на отсутствие загрязнений, поглощающих УФ-свет в интервале 220—280 *мμ*. Через колонну пропускают от 1 до 50 *мл* исследуемого р-ра. III и IV элюируют под давлением двумя порциями воды по 25 *мл*. Элюат разбавляют в 50—200 раз и определяют оптич. плотность III при 269 *мμ* ($\varepsilon^{1\%}_{1\,см} = 164$) и IV при 279 *мμ* ($\varepsilon^{1\%}_{1\,см} = 105$). Затем элюируют II 25 *мл* 1 н. H_2SO_4, элюат разбавляют и определяют содержание II спектрофотометрически в УФ-свете при длине волны, характерной для каждого соединения. Для 13 в-в приведены условия элюирования и оптимальная длина волны. Этим методом определяется 99,0% ± 2,0% алкалоида и 99,6% ± 1,7% бактериостатич. в-ва. Д. Васкевич

35984. **Количественное определение микроколичеств алкалоидов с помощью тропеолина OO. Хёйслер** (Quantitative Alkaloidbestimmung in Mikromengen mit Tropäolin OO. Häussler A.), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1957, 97, № 33, 729—731 (нем.)

Алкалоиды (I) и другие соединения основного характера образуют при взаимодействии с красителями растворимые в органич. р-рителях окрашенные соединения, которые можно определять колориметрически. Для этого удобен тропеолин OO (II), р-ры соединений которого с I обладают большой оптич. плотностью. 1—100 *мл* водн. р-ра I смешивают в делительной воронке с равным объёмом ацетатного буфера (pH 4,6), прибавляют 3 *мл* насыщ. водн. р-ра II и встряхивают с 4 порциями очень чистых $CHCl_3$ (III) или CH_2Cl_2 (IV) по 5 *мл*. Экстракт собирают в мерную колбу емк. 25 *мл*, прибавляют 2 *мл* смеси конц. H_2SO_4 и CH_3OH (1 : 99), разб. до метки III или IV и фотометрируют при 545 *мμ* или колориметрируют методом стандартных серий. Описанным методом определяется не более 200 γ I. Для определения большего кол-ва пробу экстрагируют большим кол-вом III или IV. Из 25 проверенных I способ пригоден для 14. Ю. Лянде

35985 Д. **Новые методы количественного определения углерода, водорода и азота в органических веществах с применением вакуума. Игнатенко Л. С.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, Ашхабад, 1957

См. также: Общие вопросы: спектральные методы 35145, 35146; радиохимич. методы 35308, 35309; радиоизотопы в качестве индикаторов в хим. исслед. 35310; опред. pH в водных р-рах 35522; электрохимич. методы 35566, 35568; высокочастотное титрование глинистых минералов 35609; колич. опред. S 35657; хроматографич. методы 36021—36024; автоматич. микровесы с одноплечным коромыслом и противовесом 36030; метод точного взвешивания чистых щел. металл. 36031; бюретка для титанометрич. титрования 36032; установка для анализа смесей кислород-азот-аргон 36033; экстракция 37232. Анализ неорганич. в-в: празеодим, полярография 35646; жесткость воды 36646; опред.: фтористых соед. в фосфате Ca 37219, Pb при помощи меркаптанов 37220. Анализ органич. в-в: опред.: летучих к-т образ. в процессе брожения ила 36649, фенолов в сточных водах газовых з-дов 36650; дубильных в-в в гомеопатич. препаратах 37233, колич. суммы алкалоидов в соке корней белладонны 37189, колориметрич. методом содерж. пирамидона 37227, колич. преднизолона и преднизона 37234, антибиотиков 37236, гексохлорана и ДДТ в растит. пищевых продуктах 37313, колориметрич. токсофенона 37314, сажи в дымовых газах 37474, хроматография газов 37479, кислорода в нефтепродуктах 37551, оксипролина 13199Бх, моноаминоксидазы 13200Бх, белка 13212Бх; анализ смесей аминокислот 13214Бх; определение: аминокислот белков в скорлуповой оболочке 13215Бх, метилманнозидов 13219Бх, аминокислот в пищевых грибах 13220Бх, триптофана в плазме крови и в белках 13221Бх, белка в сыворотке крови 13223Бх, углеводов 13225Бх, глюкопротеидов в сыворотке крови 13227Бх, полисахаридов в сыворотке крови 13230Бх, нуклеотидов в эритроцитах 13236Бх, витамина A и каротина в крови 13238Бх, витамина B флуорометрич. методом 13240Бх, 4-амино-10-метилптероилглутаминовой кислоты 13243Бх, дегидроэпиандростерона в моче 13254Бх, β-индолилуксусной к-ты 13255Бх, фузаровой кислоты 13257Бх, витамина E в природных в-вах 13258Бх, K и Na в сыворотке крови 13259Бх, Ca в сыворотке крови 13260Бх, микроопред. белка в биол. материале 13264Бх, K в сыворотке крови 13266Бх, колориметрич. белков альбумина, глобулина и фибриногена 13269Бх, окиси углерода в крови 13272Бх, сульфатов в моче 13278Бх, гидразина изоникотиновой к-ты в сыворотке крови 13286Бх, тиротрицина 13288Бх, неорганич. элементов в растит. ткани 13292Бх, K и Na в растит. материале 13296Бх, крахмала в плодах тыквы 13298Бх, микроопред. меди в растит. материале 13301Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

35986. **Современные приборы для лаборатории. Уэйл** (Modern instruments for test laboratory use. Weil S. A.), Amer. Gas. J., 1957, **184**, № 11, 35—37 (англ.)

Кратко описаны газовый хроматограф. магнитный анализатор O_2, ИК-анализатор CO, катарометр-анализатор CO_2 и их применение для анализа газов.

Л. Абрамович

35987. **Исследование ядерного магнитного резонанса в поле конденсатора. Герш, Лёше** (Untersuchungen der paramagnetischen Kernresonanzabsorption im Kondensatorfeld. Gersch U., Lösche A.), Ann. Physik, 1957, 20, № 1—6, 167—172 (нем.)

Теоретически и экспериментально исследована возможность наблюдения ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в поле плоского конденсатора, включенного в колебательный контур автодина. Показано, что при расчете величины резонансного поглощения можно исходить из предположения о существовании конечной самоиндукции конденсатора. К преимуществам рассмотренного метода наблюдения ЯМР относятся возможность получения весьма слабого ВЧ-поля в конденсаторе, а также малый коэф. заполнения. Указанные свойства особенно существенны при исследовании спектров ЯМР, состоящих из весьма близких линий. Кроме того, при использовании конденсатора пробник с образцом имеет малые размеры в направлении постоянного магнитного поля, что позволяет уменьшить величину зазора магнита. Недостатком метода является невозможность произвольного увеличения коэф. заполнения, что сильно затрудняет поиски и наблюдение относительно слабых сигналов ЯМР.

Ю. Константинов

35988. **Экспериментальные схемы для наблюдения ядерного магнитного резонанса. Валериу, Дрэгическу, Янкулович, Дрэгическу** (Montaje experimentale pentru observarea rezonanței magnetice nucleare. Valeriu A., Drăghicescu M., Ianculovici B., Draghicescu P.), Studii şi cercetări fiz. Acad. RPR, 1957, 8, № 2, 213—234 (рум.)

Рассмотрена работа различных электронных схем (*T*-моста, двойного *T* моста и др.), применяемых для исследования ядерного магнитного резонанса.

В. Глазков

35989. **Радиоспектроскоп высокой разрешающей силы. Бонаноми, Принс, Герман, Карташов** (Mikrowellenspektrograph hoher auflösung. Bonanomi J., Prins J. de, Herrmann J., Kartaschoff P.), Helv. phys, acta, 1957, **30**, № 4, 290—292 (нем.)

Приводится блок-схема гетеродинного радиоспектроскопа, поглощающей ячейкой которого является «мазер». В качестве источника излучения используется гармоника кварца, работающего на частоте в 8,5 *Мгц*. Частота кварца модулируется пилообразным напряжением с помощью электромагнитного модулятора. Клистрон-гетеродин стабилизован по схеме, описанной ранее (РЖФиз, 1956, 17539). Исследована сверхтонкая структура линии аммиака $I = K = 3$. А. Барчуков

35990. **Измерения частоты в микроволновой спектроскопии. Эрландсеон, Селен** (Frequency measurements in microwave spectroscopy. Erlandsson Gunnar, Selén Hans), Arkiv fys., 1957, 11, № 4, 391—393 (англ.)

Описан генератор переменной частоты, который в комбинации с кварцевым калибратором дает точность измерений частоты линии ± 2 *Мгц*. В. Глазков

35991. **Ударное возбуждение атомных и молекулярных спектров. Николс, Паркинсон** (Shock excitation of atomic and molecular spectra. Nicholls R. W., Parkinson W. H.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 2, 423—424 (англ.)

Описывается конструкция кюветы для возбуждения свечения порошков с помощью ударной волны. Кювета сделана из Cu-труб диам. 50 *мм*; секция высокого давления имеет длину ~1 *м*, канал ~3 *м*. На границе секций установлен игольчатый клапан, открываемый электромагнитом. Секция высокого давления заполнялась гелием при *P* 10—15 *ат*, секция низкого давления — аргоном при *P* 3—60 *мм* рт. ст. Несколько грамм исследуемого порошка (MgO, Al_2O_3, CaO, TiO, Cr_2O_3, SrO, BaO, WO_3, Fe_2O_3) помещалось вблизи кварцевого окна в конце канала, отображенного на входную щель светосильного (1 : 4) спектрографа Хильгера. Ударные волны имели числа Маха M 4—8, и за фронтом волны достигались т-ры 2100—5500° K (при отражении от окна 4800—12 000° K). Оказалось, что для всех исследованных порошков мол. спектры легко возбуждаются уже при небольших M, тогда как атомарные линии металлов появляются при больших M. В промежуточных случаях наблюдаются оба типа спектров одновременно. Таким образом, при достаточных M происходит диссоциация исследуемых соединений в зоне ударной волны. В. Дианов-Клоков

35992. **Автоматический регистрирующий рефлектометр для измерения диффузного отражения в видимой и инфракрасной областях спектра. Дерксен, Монахан, Лос** (Automatic recording reflectometer for moasuring diffuse reflectance in the visible and infrared regions. Derkson, Willard L., Monahan Thomas I., Lawes Alfred J.), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 11, 995—999 (англ.)

Рефлектометр состоит из полусферич. коллекторного стеклянного зеркала диам. 14,5 *см* с поверхностью, покрытой слоем Al, и плоского сигнального фотосопротивления (СФ). Освещение образца осуществляется универсальным монохроматором Перкин — Эльмера, модель 83. Попеременное освещение измеряемого образца и компенсационного фотосопротивления (КФ) осуществляется с помощью вращающегося зеркала, помещенного между монохроматором и рефлектометром. Измерение возможно в пределах 350—2700 *мμ*, автоматич. регистрация в пределах 500—2700 *мμ*. Открытые щели регулируется КФ. Вращающееся зеркало возбуждает в цепи СФ переменный ток частотой 13 *гц*, поступающий через двухступенный усилитель на измерительный прибор. В цепи КФ спец. вибратор конвертирует постоянный сигнал в переменный частотой 60 *гц*; последний поступает на мотор, управляющий открытием выходной щели монохроматора. Чувствительность фотосопротивлений обратно пропорциональна их т-ре. При комнатной т-ре средняя воспроизводимость измерений коэф. отражения составляет ±1%. Точность калибровки монохроматора составляет ±0,001 μ в пределах 0,35—0,8 μ; ±0,005 в пределах 0,8—2,3 μ и ±0,01 μ в пределах 2,3—2,6 μ.

Л. Беленький

35993. **Учет искажающего влияния оптической системы монохроматора на наблюдаемый контур спект-**

ральной линии. Цейсахсон И. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1954, 18, № 6, 680

35994. Электрофотометр для записи отношения двух световых потоков. Малышев Г. М. Приборы и техн. эксперимента, 1957, 6, 98—100

Описан эксперим. образец электрофотометра, дающий запись отношения двух световых потоков. В электрофотометре применены 2 фотоумножителя, двойной мостиковый усилитель и автоматич. потенциометр в качестве логометра. Все основные приборы, используемые в фотометре, отечественного производства. Приводятся характеристики и образцы записи фотометра. Резюме автора

35995. Использование полиметилметакрилата для изготовления эталонов разности хода. Видро Л. И., Катульская В. В., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 6, 745—746

Эталоном разности хода служит клин со сторонами 0,3—0,4 *мм*, вырезанный из листа полиметилметакрилата. Длина клина, обеспечивающая разность хода 5—60 *мμ*, составляет 180—200 *мм*. Комбинация клина с пластинкой из слюды или целлулоида позволяет получать плавную шкалу интерференционных цветов в любом интервале величин разности хода. В. Лыгин

35996. О полой призме с неплоскопараллельными боковыми пластинами. Шульц (Über ein Hohlprisma mit nicht-planparallelen Seitenplatten. Schulz Dieter), Wiss. Z. Pädagog. Hochschule Potsdam. Math.— naturwiss. Reihe, 1957, 3, № 1, 15—18 (нем.)

Вычислен поправочный множитель, учитывающий несовершенство (клиновидность) пластин полой призмы, к расчётной ф-ле для определения показателя преломления жидкости, заполняющей призму.

В. Дианов-Клоков

35997. Болометр из пленки возогнанного золота. Арчболд (An evaporated gold bolometer. Archbold E.). J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 6, 240—242 (англ.)

Описаны конструкция и технология изготовления болометра, чувствительный элемент которого представляет собой Au-пленку сопротивлением 15 *ом* (2,6 × 0,2 *мм*, толщина ~ 0,03 μ), полученную сублимацией в вакууме на подложку из нитроцеллюлозы. Описанный болометр имеет в вакууме чувствительность 1,5 *в/вт* при минимально обнаруживаемой энергии $3{,}6 \cdot 10^{-10}$ *вт* и постоянной времени 7 мсек. В воздухе при атмосферном давлении чувствительность болометра 0,43 *в/вт*, постоянная времени 5 мсек.

Л. Абрамович

35998. Электронный дифференциальный фотометр (ЭДФ) — новый прибор для измерения оптической ползучести и релаксации. Нешукайтис В., Баушис И. (Elektroninis diferencinis fotometras (EDF) — naujas prietaisas optiniam valkšnumui ir relaksacijai matuoti. Nešukaitis V., Baušys J.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1957, 7, 105—109 (лит.; рез. русск.)

Описаны конструкция и исследование электронного дифференциального фотометра (ЭДФ), предназначенного для точного измерения оптич. разности хода во времени. При помощи ЭДФ измеряется интенсивность монохроматич. света и по приведенной ф-ле вычисляется оптич. разность хода. Точность измерения зависит от интервала измеряемой оптич. разности хода. При измерении оптич. ползучести и релаксации органич. стекла и целлулоида получена точность ±1 *мμ*. Из резюме авторов

35999. Метод исследования заданного участка в электронном микроскопе. Малевский Ю. Б., Даровский Г. Ф., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 6, 702—704

Описан метод получения коллодиевых реплик с заданного микроучастка металлографич. шлифа. Шлиф с пленкой помещают на столик светового микроскопа и на него с помощью спец. втулки, надеваемой на объектив, кладут объектную сеточку размером 4 × 4 *мм* таким образом, чтобы выбранный участок совпал с одним из центральных просветов сеточки. Края сеточки склеивают с плёнкой клеем БФ-2, и на сеточку наносят каплю 20%-ного р-ра желатины в воде, при высыхании которой плёнка сама отделяется от образца. Желатину удаляют растворением в горячей воде, плёнку подтеняют в вакууме хромом и из сетки с помощью пуансона, ввинчиваемого в револьверную головку светового микроскопа, вырубают кружок диам. 2 *мм*, в центре которого находится участок реплики с искомым участком. И. Третьяков

36000. Об определении эксцентриситета в рентгеновских порошковых камерах. Авербух Е. Д., Толкачев С. С., Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 211, 223—229

Предложен метод внесения поправок на продольное y и поперечное x смещение образца при определении значений дифракционных углов ϑ в порошковой камере $x = \Delta/(\cos 2\vartheta_1 - \cos 2\vartheta_2)$; $y = 2L(\text{ист.}) - 2L(\text{изм.})/2\sin 2\vartheta$, где Δ — разность смещений точек пересечения осей дифракционных конусов двух симметричных пар линий с фотопленкой по отношению к истинной точке выхода лучей в отсутствие эксцентриситета, L(ист.) и L(изм.) — истинное и измеренное расстояния между парой симметричных линий на фотопленке, ϑ_1 и ϑ_2 — значения дифракционных углов, соответствующих выбранной паре линий. Эффективный радиус камеры $R_э$ при использовании асимметричного метода может быть найден по ф-ле $2\pi R_э = CD + UQ + 2[DQ + x(\cos 2\vartheta_1 - \cos 2\vartheta_2)]$, где CD, UQ — расстояния между двумя парами симметричных линий на рентгенограмме, DQ — расстояние между ближайшими линиями для выбранной пары, x — поперечное смещение.

А. Бабад-Захряпин

36001. Определение эффективности электронного счетчика для рентгеновских лучей в диапазоне волн 1—2 Å. Тамутис П. (Elektroninio skaitiklio elektyvumo nustatymas rentgeno spinduliams bangų ruože 1—2 Å. Tamutis P.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1957, 7, 91—97 (лит.; рез. русск.)

Теоретически определены параметры электронных счетчиков для рентгеновских лучей в диапазоне волн 1—2 Å. Рассмотрен торцевой счетчик с тонким окошком из Al, слюды или слабо поглощающего стекла. Отдельно рассматривается эффективность, обусловливаемая газом, наполняющим счетчик, и стенками счетчика. Показано, что эффективностью стенок можно пренебречь. Для определения эффективной длины счетчика при эффективности 80% получена ф-ла. Дана также ф-ла для определения эффективной длины счетчика при любом значении эффективности.

Из резюме автора

36002. Основанный на теплопроводности вакуумный манометр с расширенным диапазоном измерений. Гамильтон (Extended range thermal conductivity vacuum gauge. Hamilton Allen R.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 9, 693—695 (англ.)

Описаны дифференциальная и уравновешенная мостовая схемы питания манометра Пирани, работающего в режиме постоянства т-ры. Для автоматич. стабилизации т-ры нити манометра в схемах применены магнитный усилитель и состоящая из катушек индуктивности цепь обратной связи. При т-ре нити 125—200° с помощью описанных схем можно измерять давления в диапазоне от 1 μ до 50 *мм* рт. ст. Л. Абрамович

36003. Приспособление для проверки приборов, применяемых для измерения малых и очень малых

давлений. **Манолеску** (Dispozitiv de verificare a aparatelor utilizate la măsurarea presiunilor mici şi foarte mici. Manolescu S.), Metrol. apl., 1957, № 7, 24—25 (рум.; рез. русск., франц.)

Описано приспособление к техно-хим. весам, позволяющее производить калибровку манометров, предназначенных для измерения давлений, незначительно отличающихся от атмосферного. Приспособление представляет собой перевернутый цилиндрич. сосуд (ЦС), подвешенный между коромыслом и одной из чашек весов. ЦС частично погружен в жидкость, налитую в резервуар, не связанный с коромыслом весов. Полость ЦС соединена с калибруемым манометром и устройством для создания небольшого вакуума или избыточного давления. Архимедова сила, выталкивающая ЦС и пропорциональная давлению воздуха внутри ЦС, определяется непосредственно взвешиванием.

А. Сарахов

36004. **Газовыделение из некоторых материалов в вакууме при комнатной температуре. Барре, Желе, Монгоден** (Le dégazage à température ambiante des matériaux sous vide. Barré R., Geller R., Mongodin G.), Vide, 1957, **12**, № 69, 195—201 (франц., англ.)

Для изучения газовыделения в вакууме образец помещался в герметичный контейнер, откачка которого производилась через тонкостенную диафрагму с диаметром отверстия 3 *мм*. Величина газовыделения определялась с помощью 2 ионизационных манометров по перепаду давления на диафрагме. Полученные для различных сортов резины и стали результаты позволяют рассчитать полное газовыделение вакуумной системы, выполненной из этих материалов.

Л. Абрамович

36005. **Фотоэлектрический флюорометр. Ошерович** А. Л. Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 6, 104—106

Описан фотоэлектрич. флюорометр, пригодный для исследования как твердых, так и жидких объектов. Порог чувствительности используемого линейного электрофотометра с фотоумножителем типа ФЭУ-17 составляет $\sim 10^{12}$ *лм* при постоянной времени прибора 1,5 сек.

Резюме автора

36006. **Метод измерения диэлектрической проницаемости диэлектриков в диапазоне волн 40÷5 *см*.** Брандт А. А., Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 6, 82—85

Описан метод измерения комплексной диэлектрич. проницаемости жидких и твердых диэлектриков в диапазоне длин волн 40—5 *см*. Используется коаксиальная измерительная линия, причем исследуемый диэлектрик располагается концентрически относительно центрального проводника линии по всей ее длине. Максим. погрешность измерения при значениях действительной части проницаемости $\varepsilon \leqslant 20$ не превышает 5% во всем диапазоне длин волн.

Резюме автора

36007. **Режим работы катарометров (газоанализаторов, основанных на измерении теплопроводности). Уайзман** (Behaviour of katharometers. Wiseman W. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 41, 1356—1357 (англ.)

Если пренебречь влиянием конвекции и излучения и допустить, что нить катарометра (К) имеет по всей длине постоянную т-ру, то тепловой баланс К можно выразить ур-нием $i^2R/J = 2\pi\beta l_k \theta k' + H$ (Gregory H., Archer C. T., Proc. Roy. Soc., 1926, **A110**, 91), где $\beta = 1/\ln(r_k / r)$, r_k — радиус трубки и r — радиус нити, l_k — длина нити (*см*)), θ — теплопроводность газа (*кал/сек град см*), k' — разность т-ры между стенками и нитью К, H — потеря тепла в проводах (*кал/сек*). Для исправленных показаний К выводится выражение $(dF)_\theta - (J\alpha\theta^{3/2}R^{1/2}D^{1/2}\cdot 2\pi l_k dk') / i$, где α — температурный коэф. сопротивления, D — константа для данного К и данного газа. Опыты подтвердили, что для H_2 и He i^2R пропорционально θ, а показания К пропорциональны $\theta^{3/2}$.

А. Анваер

36008. **Номограмма падения давления на кране. Дейвис** (Valve pressure-drop nomograph. Davis D. S.), Instrum. and Automat., 1957, **30**, № 1, 73 (англ.)

Приведена номограмма для определения перепада давления жидкости на параболич. кране (Brown Instrument Co.) в зависимости от размеров крана, уд. веса жидкости и скорости ее течения.

Л. Абрамович

36009. **Измененная форма газоанализатора с постоянным объемом. Гудерем** (A modified form of the constant volume gas analysis apparatus. Gooderham W. J.), Chemistry and Industry, 1957, № 46, 1505—1507 (англ.)

Прибор представляет собой видоизменение ранее описанного прибора (J. Soc. chem. Ind., 1938, **57**, 388T). Применена укороченная бюретка, состоящая из 3 баллонов объемом 10, 25 и 35 *мл*, что позволяет анализировать пробы различного объема. Манометр отделен от бюретки для облегчения его калибровки. Расположение Hg-ловушки позволяет избежать опасности попадания Hg в кварцевую трубку для сожжения. Уровень Hg устанавливается с помощью вентилей, регулирующих давление и вакуум. В приборе отсутствуют каучуковые соединения. В поглотительном сосуде рекомендуется применять магнитное перемешивание.

Б. Анваер

36010. **Простое устройство для получения растворов с меняющейся концентрацией. Уэтлауфер** (A simple device for forming solution concentration-gradients. Wetlaufer Donald B.), Nature, 1957, **180**, № 4595, 1122—1123 (англ.)

Прибор состоит из двух одинаковых конич. колб, в которых помещены р-ры различной конц-ии; одна из колб находится в перевернутом положении; трубка для впуска воздуха доходит в ней почти до дна; другая, короткая трубка, служит для выхода р-ра. Во второй колбе для впуска воздуха служит короткая трубка. Смешение р-ров происходит в небольшой камере. Конц-ия получаемого р-ра меняется в зависимости от относительной высоты колб. Воздух может подаваться из моностата под давлением до $^1/_3$ *атм*.

Б. Анваер

36011. **Новый абсолютный метод гигрометрии. Уайли** (A new absolute method of hygrometry. Wylie R. G.), Austral. J. Physics, 1957, **10**, № 3, 351—365 (англ.)

Дана теория метода, основанного на определении т-ры, при которой на поверхности ионного кристалла образуется тонкий слой насыщ. р-ра. Момент образования слоя и его толщина определяются по измерению сопротивления слоя (переменный ток ~ 1 μA). Описаны 2 варианта гигрометра: автоматический (с постоянной времени 1 сек.) и лабораторный. Приведены характеристики и технология изготовления кристаллов. Влажность новым методом может быть измерена с точностью в несколько раз выше, чем конденсационным методом.

В. Глазков

36012. **Вариант относительного метода измерения теплопроводности газов и жидкостей. Филиппов Л. П.,** Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 6, 86—88

Предлагается новая методика измерения теплопроводности газов и жидкостей, являющаяся разновидностью известного метода нагретой нити. Описана установка, предназначенная для относительных измерений теплопроводности жидкостей. Установка позволяет

производить надежные измерения достаточно простым способом с точностью ~1—2%. Резюме автора

36013. Калориметр для измерения теплот образования сплавов методом растворения в жидком олове. Орр, Голдберг, Халтгрен (Liquid tin solution calorimeter for measuring heats of formation of alloys. Orr Raymond L., Goldberg Alfred Hultgren Ralph), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 10, 767—773 (англ.)

Мо-тигель, содержащий расплавленное Sn, помещен внутри Cu-толстостенного блока. Блок и калориметр изолированы от внешней среды с помощью вакуумной рубашки и отражающих экранов. В тигель забрасывается шарик исследуемого сплава и измеряется повышение т-ры калориметра ΔT. В ΔT вносятся поправки на тепловые потери. По другому методу одновременно с исследуемым сплавом забрасывается металл, имеющий противоположный знак теплоты в количестве, достаточном для сведения ΔT почти к нулю. В этом методе поправки значительно меньше. Результаты измерений обоими методами хорошо совпадают друг с другом. Теплота образования сплава вычисляется из разности его теплоты растворения и теплот растворения компонент. Ошибка измерений составляет ±50 *кал/г-атом.* А. Лихтер

36014. Исследование термометрических свойств некоторых металлов и сплавов платиновой группы. Лапп Б., Максимова В. Л., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 11, 2589—2597

Изучены влияние условий отжига и защитной арматуры на стабильность термо-э. д. с. термоэлектродов из Ir, Pt, Rh и Pt/Rh и влияние условий отжига на потерю металла термоэлектродов. Стабильность характеризовалась разностью термо-э. д. с. при 1000° термоэлектрода, составленного из испытуемого образца и проволоки того же металла, отожженной в течение 2 час. при 1500°. Ir отжигался в вакууме и в атмосфере Ar при 1800 и 2000° нагревом пропусканием электрич. тока. Стабильность термо-э. д. с. выше при отжиге в Ar при 1800°. При отжиге в вакууме сплавов Pt/Rh, содержащих >10% Rh, наблюдалось явление «угасания», состоявшее в снижении т-ры образца, нагретого выше 1500°, на 150—200° при одновременном увеличении силы протекающего через него тока. Сопротивление образца при этом практически не меняется. Это явление объясняется увеличением суммарного коэф. излучения сплава. Отжиг в Ar при 1700—1800° сплавов с 6, 30, 40 и 100% Rh показал, что наиболее стабилен по термо-э. д. с. сплав с 30% Rh и Rh. При отжиге при 1550° изменение термо-э. д. с. всех сплавов невелико. Pt, Rh и сплавы их с 1, 6, 10, 13, 20, 30 и 40% Rh отжигались также при 1500° нагревом в печи. Найдено, что термо-э. д. с. изменяется в том же направлении, но изменения ее несколько меньше, чем при отжиге пропусканием электрич. тока через образец, помещенный в воздухе. Различие тем больше, чем больше Rh содержится в сплаве. Оно связано с удалением окисляющегося Rh. Потери металла при отжиге в печи в 10—100 раз меньше. Наиболее стабильна термо-э. д. с. образцов с 20—40% Rh. Исследовано влияние Al_2O_3, BeO, MgO и ThO_2 на стабильность термо-э. д. с. сплавов Pt с 6, 13 и 30% Rh при 1500°. Установлена пригодность этих окислов для армирования термоэлектродов. Ю. Кесслер

36015. Простой прибор для работы при температурах 77—300° К. Юр (Simple apparatus for maintaining temperatures between 77° K and 300° K. Ure R. W. Jr), Rew. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 10, 836—837 (англ.)

Cu-камера с образцом установлена на Cu-стержне диам. 9,5 *мм* длиной 127 *мм*. Между стержнем и камерой помещен электрич. нагреватель, а нижняя часть стержня опущена в жидкий азот, находящийся в сосуде Дюра. Стержень и камера изолированы с помощью опрокинутого маленького сосуда Дюара. Любую т-ру камеры между 77 и 300° К можно поддерживать с точностью ±0,5°. А. Лихтер

36016. Новый прибор для кондуктометрических измерений с применением радиочастотных токов и непогруженных электродов. Барби (Su un nuovo dispositivo per misure conduttometriche son correnti a radiofrequenza e con elettrodi non immersi. Barbi Giovanni), Ricerca scient., 1957, **27**, № 5, 1438—1447 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описаны прибор и метод измерения электропроводности р-ров с помощью радиочастотных токов (до 9000 *кгц*) путем снятия кривых зависимости анодного тока от электропроводности р-ра; прибор предварительно калибруется по стандартным р-рам KCl. Приведена схема ВЧ-генератора и устройства кондуктометрич. ячейки. Применимость метода иллюстрируется примерами кондуктометрич. определения ионов Ba, SO_4, Cl и Na. В. Щекин

36017. Полярография с прямоугольными импульсами. Часть II. Применение полярографа с прямоугольной волной. Баркер, Кокбейн (Square wave polarography. Part II. Notes on the use of the square wave polarograph. Barker G. C., Cockbaine D. R. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R 1400, 26 pp., ill. (англ.)

Описана техника работы и области применения полярографа с прямоугольной волной модель 1336A. Прибор позволяет получать производные полярограммы. Амплитуда накладываемых на ячейку прямоугольных импульсов может меняться; импульс можно подавать в определенный момент жизни капли. Предусмотрена возможность измерений величины поверхности капли и дифференциальной емкости двойного слоя на капельном электроде. Часть I см. Barker G. C., Jenkins, J., A. E. R. E. C/R, 924. Ю. Плесков

36018. Полярографическая ячейка. Зуман (Jednoduchá úprava polarografické nádobky. Zuman Petr), Chem. listy, 1957, **51**, № 5, 993—995 (чешск.)

Описана полярографич. ячейка со сменным электродом сравнения. Сосуд состоит из трех камер, соединенных резиновой трубкой. В средней части находится мостик из агар-агара, препятствующий перетеканию р-ров между электродами. Со стороны р-ра мостик защищен целлофаном. Ячейка обладает малым внутренним сопротивлением и не имеет мертвых пространств. L. Matoušek

36019. Применение нового типа ртутного манометра при определении поверхности методом БЭТ. Мицуя, Аояма, Кирино (On the utilization of a new type mercury manometer in the determination of surface area by the B. E. T. method. Mituya Atusi, Aoyama Taizo, Kirino Tizuka), Хоккайдо дайгаку сёкубай кэндюдзё киё, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1957, **4**, № 3, 185—192 (англ.)

Для определения уд. поверхности S методом БЭТ предложен новый тип U-образного Hg манометра (М), позволяющего измерять давления от 0,01 до 100 *мм* рт. ст. и больше с чувствительностью 0,01 *мм* рт. ст. Уровень Hg в М измеряется микрометрич. винтом с прикрепленным к нему Pt-электродом. На объемной установке с М измерена адсорбция CCl_4 при 25° на порошках NiO. Рассчитанная S для NiO, полученной разложением $NiCO_3$ при 300° в вакууме, в 3 раза больше, чем для NiO, полученной разложением при 400° под атмосферным давлением. А. Клячко

36020. Автоматический прибор с непосредственным отсчетом для измерения площади поверхности порошков. Спиллейн (An automatic direct-reading apparatus for determining the surface area of pow-

ders. Spillane F. J.), Analyst, 1957, **82**, № 979, 712—715 (англ.)

Описан прибор для определения уд. поверхности *S* цементов в пределах 1500—4500 *см²/г*, основанный на воздухопроницаемости. Воздух, предварительно накачанный до определенного давления в стеклянную бутыль, пропускается через стандартную навеску (10 *г*) порошка цемента. Цемент помещают в цилиндрич. сосуд с воздухопроницаемым дном. Давление в бутыли создают резиновой грушей. *S* фиксируется на циферблате прибора, стрелка которого связана с мотором Уоррена ($n = 0{,}2$ об/мин). Включение и выключение мотора происходит автоматически с помощью Pt-контактов, впаянных в U-образный манометр, связанный с бутылью. Ю. Топоров

36021. **Новое в хроматографии паров. Хелмс, Норем** (A look at vapor-phase chromatography. Helms C. C., Norem S.), Oil and Gas J., 1957, **55**, № 17, 146—149 (англ.)

Описан прибор фирмы Перкин — Элмер, модель 178, для хроматографии паров, могущий работать как в режиме автоматич. анализа отдельных проб, так и в режиме непрерывного контроля газового потока. Прибор состоит из трех блоков: анализатор, заключенный во взрывобезопасный корпус, содержащий набор хроматографич. колонок, термисторный детектор фракций, пробоотборный вентиль, циркуляционный термостат и ротаметры для газа-носителя (He) и исследуемого пара; программное устройство, содержащее реле, автоматически управляющие заданным режимом работы прибора; самопишущий потенциометр «спидомакс». Сформулированы основные требования, предъявляемые ко всякой конструкции, обеспечивающей достаточную точность анализов, непрерывность регистрации и могущих использоваться для автоматич. контроля технологич. процессов в нефтяной и хим. пром-сти. В. Анохин

36022. **Штатив для нанесения пробы при хроматографии на бумаге. Хаянó**, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1957, **10**, № 1, 48 (японск.)

Предложен деревянный штатив-рама (50 × 30 *см*), облегчающий нанесение проб на бумагу при хроматографии и исключающий загрязнение бумаги руками. Ким Су Ен

36023. **Коллектор фракций для хроматографической колонки. Кирибога** (Construcción de un colector de muestras para uso en cromatografia de columna. Chiriboga Jorge), Bol. Soc. quim. Perú, 1957, **23**, № 2, 60—65 (исп.)

Описан простой фракционный коллектор для отбора проб при хроматографировании, представляющий собой вращающийся стол с тремя рядами пробирок. Поворачивание стола регулируется реле, связанным с часовым механизмом, а равномерность протекания жидкости через колонку обеспечивается спец. клапаном. В. Щекин

36024. **Автоматический приемник фракций для жидкостной хроматографии. Голейшовский, Микеш, Мелоун, Вейсгербер, Швец** (Automatický jimač frakcí pro sloupcovou chromatografii. Holeyšovský Václav, Mikeš Otakar, Meloun Bedřich, Weisgerber Josef, Švec Zdeněk), Chem. listy, 1957, **51**, № 5, 995—997 (чешск.)

Описан лабор. прибор для полуавтоматич. и автоматич. отбора фракций при хроматографии. Полуавтоматич. устройство состоит из приемника, подвешенного к коромыслу и уравновешенного для требуемого объема фракции. При повороте коромысла соединяется Hg-контакт сигнального устройства. Смена приемника производится вручную. Автоматич. прибор состоит из поворотного стола с 32 приемными сосудами. Смена приемников осуществляется с помощью электромотора, поворачивающего стол. Электромотор включается периодически при помощи спец. реле времени. V. Knesslová

36025. **Некоторые предложения по радиальной хроматографии. Ито**, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, **9**, № 11, 535—536 (японск.)

Предложено при радиальной хроматографии в качестве капилляра применять шприц с иглой, что обеспечивает равномерное распределение р-рителя на бумаге. Ким Су Ен

36026. **Новый прибор для электрофореза. Сеговия-Гарсия** (Nuevos aparatos de electroforesis. Segovia Carcía Francisco), Laboratorio, 1957, **24**, № 140, 101—111 (исп.)

Описан новый прибор для электрофореза на бумаге, позволяющий одновременно вести разделение на 5 бумажных полосах; отличительной особенностью прибора является наличие конденсационных камер, дающих возможность вести процесс при постоянной упругости водяного пара. Подробно рассматриваются условия электрофореза и последующей обработки хроматограмм для получения наиболее четкого разделения. В. Щекин

36027. **Многокамерный прибор для препаративного электрофореза. Микеш, Ванечек, Мелоун, Кейль, Костка, Кара** (Preparativní mnohokomorový elektroforetický přístroj. Mikeš Otakar, Vaněček Jiří, Meloun Bedřich, Keil Bořivoj, Kostka Vladimír, Kára Jindřich), Chem. listy, 1957, **51**, № 8, 1562—1569 (чешск.)

Описан модифицированный многокамерный прибор для препаративного зонального электрофореза при постоянном значении pH, в котором сочетаются преимущества 3-камерного прибора Свенсона с преимуществами электрофоретич. приборов для работы во вспомогательной среде. В качестве источника напряжения служит выпрямитель с регулируемым напряжением 0—10 000 *в*. O. Knessl

36028. **Фотометрическая методика определения числа и размеров капель распыленного топлива в потоке. Басевич В. Я.** Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 6, 89—91

Методика основана на отражении света при пролете капли через световой пучок и регистрации световых импульсов с помощью фотоэлектронного умножителя и катодного осциллографа или счетного устройства. Резюме автора

36029. **Прибор для быстрого осциллографического количественного анализа. Валента, Фогель** (Gerät für schnelle oszillographische quantitative Analyse. Valenta P., Vogel J.) Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 2, 502—508 (нем.; рез. русск.) См. РЖХим, 1956, 1073.

36030. **Применение экспресс-весов в микроаналитической лаборатории. Шёнигер** (Sull' Impiego di bilance rapide nel laboratorio microanalitico. Schöniger W.), Lab. scient., 1957, **5**, № 4, 119—122 (итал.)

Кратко описаны устройство, юстировка и применение новых автоматич. микровесов фирмы Меттлер (Цюрих), имеющих одноплечее коромысло с противовесом. Точность взвешивания $1 \cdot 10^{-6}$ *г*; максим. нагрузка несколько десятков граммов (точно не указано). В. Щекин

36031. **Метод точного взвешивания чистых щелочных металлов. Льюис** (A method for weighing pure alkali metals accurately. Lewis F. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 46, 1504—1505 (англ.)

Описаны прибор и метод точного взвешивания K, Rb, Cs, исключающий взаимодействие их с O_2 возду-

ха и парами воды. Точно взвешенная ампула (А) на шлифе присоединяется к вакуумной системе (ВС). Пробирка с К вводится в ВС, через которую в это время протекает Ar или N_2. Далее К плавится под вакуумом и перегоняется в А. Попадание К в процессе перегонки на шлиф, соединяющий А с ВС, предотвращается спец. охранной трубкой, подогреваемой электрич. нагревателем. После перегонки ВС заполняется N_2 до атмосферного давления, и А отпаивается для взвешивания. Оставшаяся часть А со шлифом отмывается водой и также взвешивается. При А емк. ~ 1 *мл* ошибка, вносимая присутствием газа, $\leqslant 0{,}001$ *г*. Этим способом можно готовить навески К до 6 *г*. Э. Финкель

36032. Простая бюретка для титанометрического титрования. Вацек, Лемингер (Jednoduchá byreta pro titanometrické titrace. Vacek Oskar, Leminger Otakar), Chem. listy, 1957, **51**, № 6, 1209—1210 (чешск.)

Описана автоматич. бюретка и сосуд для титрования, в которых титрующий и анализируемый р-ры защищены слоем инертной жидкости. K. Mayer

36033. Установка для анализа смесей кислород-азот-аргон. Казарновская Л. И., Дыхно Н. М., Наринский Г. Б., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 11, 1387—1388

Прибор, основанный на последовательном поглощении O_2 и N_2 и измерении давления остаточного газа, состоит из газовой бюретки, поглотительных трубок с гранулированной Cu для поглощения O_2 (при 380—400°) и стружками Ca для поглощения N_2 (при 480—500°), насоса и манометра Мак-Леода. Давление измеряется в различных объёмах в зависимости от кол-ва газа, благодаря этому точность анализа при содержании Ar и N_2 <3—5% составляет 0,02—0,05%; при более высоких конц-иях точность снижается. Время анализа 1—2 часа. Б. Анваер

36034. Реакционная кювета для фотоколориметрического микроанализа газов. Юранек (Reakční kyveta pro fotokolorimetrickou ultramikroanalysu plynů. Juránek Jiří), Chem. listy, 1957, **51**, № 4, 776—777 (чешск.). Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 5, 1704—1705 (нем.; рез. русск.)

Описаны 2 фотоколориметрич. кюветы для микроанализа газов. Анализируемый газ пропускают непосредственно через кюветы фотоколориметра, в которых происходят изменения интенсивности окрашивания поглощающего р-ра (5—10 *мл*). При соблюдении одинаковых условий анализа можно построить калибровочные кривые: показания гальванометра — конц-ия исследуемого газа. В качестве поглощающего р-ра могут служить р-ры индикаторов, так как вблизи точки перегиба изменения экстинкции имеют характер почти прямой линии. При применении фенолфталеина в р-ре NaOH или $Ba(OH)_2$ и объеме анализируемой пробы 200 *мл* точность определения CO_2 составляет $3\cdot10^{-6}$ об.%. Karel Mayer

36035. Прибор для приготовления воды, свободной от кислорода. Бурианек (Aparatura pro přípravu vody zbavené kyslíku. Buriánek Karel), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 990—991 (чешск.)

Описан простой прибор для получения больших кол-в воды, очищенной от кислорода фильтрованием через Zn-стружки. Вода после очистки содержит 0,02 *мг/л* O_2 и 1—2 *мг/л* Zn. Регенерация стружек осуществляется 3—5%-ной HCl. Karel Mayer

36036. Лабораторный сепаратор воды. Дейвидж (A laboratory water separator. Davidge H.), Chemistry and Industry, 1957, № 46, 1507 (англ.)

Для непрерывного отделения воды от органич. в-в при проведении органич. р-ций, в которых образуется вода (этерификация, получение производных щел. металлов из аминов и KOH), разработан сепаратор, присоединяемый на шлифе к реакционной колбе. Пары проходят по центральной трубке в холодильник; конденсат стекает в кольцеобразное пространство, образуя жидкостный затвор; органич. в-во из верхнего слоя стекает обратно в колбу, а вода выпускается через боковой кран. Б. Анваер

36037. Печь с быстрым циклом. Эрвинг (A fast cycle furnace. Irving D. B.), J. Scient. Instrum., 1957, **34**, № 11, 459 (англ.)

Огнеупорные кирпичи, соединенные цементом, служат тепловой изоляцией трубчатой печи, вставленной в канал, образованный отверстием, просверленным через центр кирпичей. Кирпичи распилены так, что верхняя часть канала может сниматься во время охлаждения печи. Благодаря этому печь диам. 3 *см*, нагретая до 1200°, охлаждается за 25 мин. до т-ры 200°. Л. Абрамович

36038. Прибор для автоматической регистрации кривой перегонки. Кадлец (Zařízení pro automatickou registraci destilační křivky. Kadlec Mirko), Chem. listy, 1957, **51**, № 5, 987—990 (чешск.)

Сконструирован прибор для записи кривой перегонки в зависимости от объема отбираемой жидкости. Т-ру в головке колонки измеряют при помощи батареи из 16 термопар Fe-константан, концы которых с одной стороны погружены в минер. масло, а с другой — термостатированы при помощи паров кипящей жидкости. Термопары соединены с самописцем. Смещение бумаги в самописце происходит при изменении кол-ва отбираемой из головки колонны жидкости, которое регистрируется сифонным измерителем, снабженным электрич. контактом. K. Setínek

36039. Применение термисторов для автоматического регистрирования дифференциальных (разностных) кривых азеотропной перегонки. Мелихар Б., Покорный Я., Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 5, 1695—1698 (рез. нем.)

См. РЖХим, 1957, 16029.

36040. Магнитный метод перемешивания. Пфан, Дорси (Magnetic stirring technique. Pfann W. G., Dorsi D.), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 9, 720 (англ.)

Предложен метод перемешивания расплава во время зонной очистки металла, состоящий в том, что через плавящийся стержень пропускают электрич. ток, а в направлении, перпендикулярном стержню, создают магнитное поле. Метод может также применяться для перемешивания электропроводящих жидкостей. Л. Абрамович

36041. Мешалка для диализа. Робинсон (A stirrel for use in dialysis. Robinson Trevor), J. Chem. Educ., 1957, **34**, № 10, 516 (англ.)

Предлагается простая конструкция мешалки для диализатора малого объема ($\sim$50 *мл*), которая легко может быть изготовлена в лаборатории из подручных средств. Э. Финкель

36042. Прибор для измерения электрического потенциала при флотации. Спурный, Добиаш (Přístroj k měření proudového potenciálu pro flotační účely. Spurný Jiří, Dobiáš Bohuslav), Chem. listy, 1957, **51**, № 7, 1384—1385 (чешск.)

Описан прибор для измерения электрич. потенциала для электрокинетич. изучения областей соприкосновения в системах твердая фаза — р-р. Miloš Ryba

36043. Качающаяся бомба. Новая лабораторная установка для изучения термических процессов. Пейн, Стрид, Кент (The shaker bomb. A new laboratory tool for studying thermal processes. Payne John W., Streed Carl W., Kent Eric R.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 1, 47—52 (англ.)

Для изучения р-ций крекинга и коксования при т-рах $\leqslant 550^\circ$ и давл. $\leqslant 1000$ *ат* сконструирована качающаяся бомба. Быстрый нагрев производится в индукционной печи, а охлаждение (закалка) продуктов крекинга осуществляется водяным «душем», обрызгивающим бомбу. Приведен эксперим. материал по крекингу различных фракций нефти. Л. Резницкий

36044. **К вопросу о дополнительной температурной погрешности термоэлектрических приборов. Орнатский П. П.**, Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, **22**, 60—62

Критика ошибочных положений, допущенных в статье Н. Н. Соловьева и И. Г. Боброва «Дополнительная температурная погрешность термоэлектрических приборов» (Вопросы электроизмерительной техники. Вып. 2. М.—Л., Госэнергоиздат, 1951). Л. Абрамович

36045 П. **Электролитическое определение концентрации компонента в потоке. Экфелдт** (Electrolytic determination of the concentration of a constituent in a fluid. Eckfeldt Edgar L.) [Leeds and Northrup Co]. Пат. США 2758079, 7.08.56

Предложено устройство для непрерывного амперометрич. определения конц-ии Cl и его производных в потоке жидкости. Электролитич. ячейка представляет собой трубку, внутри которой расположены 4 электрода: электрод для титрования (ЭТ), вспомогательный электрод для поляризации (ВЭ), индикаторный электрод (ИЭ) и каломельный электрод сравнения (КЭ). ЭТ, ВЭ и ИЭ изготовлены из Pt. Внутри ячейки протекает электролит, в который поступают непрерывно отбираемые из потока исследуемой жидкости пробы и добавляемый из отдельного сосуда р-р, содержащий ионы, катализирующие восстановление Cl на электроде ЭТ (Fe^{3+}, Cr^{3+} и др.). При постоянной скорости течения электролита в ячейке потенциал ИЭ относительно КЭ, определяемый конц-иями Cl и продуктов его восстановления на ЭТ, зависит от силы тока *I* между ЭТ и ВЭ. При фиксированном значении потенциала *I* пропорциональна конц-ии Cl (для определения необходимо построить калибровочную кривую). *I* устанавливается автоматически таким образом, чтобы поддерживать постоянным потенциал ИЭ; величина *I* и является мерой конц-ии Cl. А. Сарахов

36046 П. **Способ и аппарат для двойной перегонки** (Fremgangsmåde og apparat til dobbeltdestillation) [Jenaer Glaswerk Schott & Gen.]. Датск. пат. 80627, 5.03.56

Аппарат для двойной перегонки (см. рис.) состоит из испарителя, из которого первичный пар поступает в трубку *1* теплообменника *2*; полученная парожидкостная смесь собирается в сборнике *3*, а пары из *3* двигаются по трубке *4* холодильника *5* и, конденсируясь также, стекают в *3*. На отводе *6*, соединяющем *3* с рубашкой *7*, установлен редуцирующий капиллярный кран *8*. При работе вакуумнасоса, присоединенного через патрубок *12*, конденсат первичного пара поступает через *6* в *7*. Понижение давления вызывает испарение этого конденсата теплом первичного пара в *1*. Пар поступает в *9*, наполненный кольцами Рашига, удерживающими капли жидкости, увлекаемые паром. Осушенный пар проходит через отверстие *13* трубки *10* в холодильник *11*, конденсируется и его конденсат стекает через патрубок *14*. К. Герцфельд

36047 П. **Система спектрометра с компенсацией перемещения световых лучей. Хилл** (Spectrometer systems to compensate for the wandering of light rays. Hill George C., Jr) [Leeds and Northrup Co.]. Пат. США 744439, 8.05.56

В спектрометре, измеряющем отношение интенсивностей линии анализируемого элемента и неразложенного излучения источника, введение дополнительной щели в пучок сравнения скомпенсировало различие в чувствительности приемников к перемещению светового пятна в искровом промежутке. Результаты отсчета не зависят от положения пятна, если расположение элементов оптич. системы подчиняется соотношению: $c/d = (b+c)/a$, где a — расстояние от источника до входной щели спектрометра, $b+c$ — длина пучка сравнения до дополнительной щели, e — расстояние от дополнительной щели до приемника сравнения, d — расстояние между выходной щелью спектрометра и приемником анализируемого излучения. Еще большая степень компенсации достигается при введении в пучок сравнения 2-й щели. Раскрытие щели в пучке сравнения должно определяться соотношением: $p/s = b+c)/a$, где $b+c$ — расстояние от источника излучения до первой щели в пучке сравнения, p — ширина поверхности приемника анализируемого излучения, s — ширина щели в пучке сравнения. В. Лыгин

36048 П. **Изометрические системы для газового анализа. Черри, Фоли** (Isothermal systems for gas analysis. Cherry Robert H., Foley Gerard M.) [Leeds and Northrup Co.]. Пат. США 2759354, 14.08.56

Предложен ряд усовершенствований и новых обобщенных схем по электрич. системам газового анализа, основанных на методах сравнения теплопроводности, теплового эффекта при сгорании и парамагнитных свойств газов. Общими признаками предложенных систем являются: применение катарометра (К) в качестве элемента, воспринимающего изменения в составе газа; обеспечение изотермич. условий для К с помощью соответствующих регуляторов; определение конц-ий газов с помощью электрич. мостовых схем; наличие двух ячеек с размещенными в них К: ячейки сравнения (ЯС) и ячейки анализа (ЯА). Предложено 7 электрич. систем с различными способами обеспечения изотермич. условий для К. В обычном мосте Уитстона нарушение равновесия из-за изменений в составе газа преобразуется в изменение питания моста до восстановления первоначальной т-ры К. В целях исключения ошибок измерения из-за внешних влияний предлагается 4 схемы из двух параллельных мостов: с ЯА и с ЯС. Представлена схема (на переменном токе), в которой параллельное мостовое устройство упрощено путем образования его из двух четырехплечевых мостов в шестиплечевую схему. Для случаев, когда невозможен подбор ЯА и ЯС с одинаковыми тепловыми характеристиками, составлена схема (на переменном токе), в которой каждый мост имеет отдельный источник питания. Б. Тарасов

36049 П. **Кондуктометр для определения солености морской воды. Томпсон** (Conductivity cell for determining the salinity of sea water. Thompson Harry V.). Пат. США 2733201, 31.01.56

Датчик кондуктометра состоит из трубчатого сигарообразного корпуса, выполненного из прочного электроизоляционного материала (напр., текстолита). На оба конца корпуса плотно навинчиваются крышки. К нижней глухой подвешивается груз, обеспечивающий вертикальное положение корпуса при погружении в воду. В верхнюю крышку вводится через уплотнение 2-жильный кабель с 2 электродами, изготовленными из серебряной сетки, оплавленной хлористым серебром. Они размещены на противоположных сторонах внутренней

камеры корпуса, отделенной от его концов водонепроницаемыми перегородками. В непосредственной близости от электродов в стенке камеры сделаны отверстия, через которые поступает вода при погружении прибора в воду. Электроды не поляризуются и прибор работает на переменном токе обычной частоты. При расстоянии между электродами 25 *см* сила тока $\leqslant$ 100 *ма*.

Н. Ваксберг

См. также: Установка для изучения спектров испускания атомарного и молекулярного азота 35105. Акустич. резонатор 35159. Прибор для опред. диэлектрич. проницаемости жидких двуокиси серы, хлористого этила и окиси этилена 35162. Приспособление для монохроматизации отраженного пучка рентгеновских лучей в УРС-50—И 35192. Спектрометр с двойной фокусировкой 35302. Установка для получения протия и окиси протия 35308. Установка для исслед. поверхности металлов, содерж. радиоактивные примеси 35311. Новый адиабатич. калориметр 35339. Аппаратура, применяемая в Бюро физико-химич. эталонов 35342. Установка для опред. константы равновесия реакции $2A + 3CO(газ) \rightleftarrows 3C + Al_2O_3(насыщ.)$ 35346. Прибор для измерения зависимости магнитной анизотропии от т-ры 35371. Калориметр для измерения теплоемкости жидких смесей в критич. области расслаивания 35373. Автоматич. анализ в лаборатории 35842. Микробомба для элементарного органич. анализа 35946.



РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 36050—36427 № 11 10 июня 1958 г.

II

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

36050. **Основные черты физики и химии полициклических и небензоидных ароматических соединений. Часть А. Теоретическое рассмотрение и физические свойства. Часть Б. Химические и биологические свойства.** **Браун, Гивен, Лаптон, Уисс** (Characteristic features of the physics and chemistry of polycyclic and nonbenzenoid aromatic substances. Part A. Theoretical treatment and physical properties. Part B. Chemical and biological properties. Brown J. K., Given P. H., Lupton V., Wyss W. F.), Monthly Bull. Brit. Coal Utilis. Res. Assoc., 1957, 21, № 9, 369—401; № 11, 461—492 (англ.)

Подробный обзор. Библ. 411 назв. М. В.

36051. **Строение и свойства 1,2-эпокисей. Новые данные.** **Муссерон** (Structure et propriétés générales des époxydes-1,2. Acquisitions recentes. Mousseron Max), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1957, 64, 9—19. Discuss., 19—20 (франц.)

Рассмотрены хим. и физ. свойства ряда 1,2-эпокисей алифатич. и алициклич. ряда, изученных автором с сотрудниками. Рассмотрен ряд р-ций, идущих с промежуточным образованием эпоксидного моста. Подробно разобрано размыкание эпоксидного цикла в условиях кислотного и основного катализа. Библ. 15 назв. Н. Волькенау

36052. **Структура тиамина в щелочных растворах.** **Мейер, Мецлер** (Structures of thiamine in basic solution. Maier George D., Metzler David E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 70, № 16, 4386—4391 (англ.)

Тиамин (I) (см. схему, всюду $R = CH_2CH_2OH$) в р-рах с pH 11 и выше дает желтое окрашивание, быстро исчезающее в водн. среде и сохраняющееся несколько часов в среде CH_3OH. Спектрометрич. исследования зависимости pH и конц-ии желтого соединения (II) показывают, что II образуется путем ступенчатой диссоциации двух протонов I (кажущаяся средняя p*K* 11,6 при 19°). Выделено промежуточное соединение (III), т. пл. 128—129°. Р-ры III в спирте и C_4H_9OH бесцветны, в воде III диспропорционируется на I и II полностью, в CH_3OH частично. Исчезновение желтой окраски происходит вследствие нарушения равновесия II ⇄ I при медленной р-ции I с OH^-, причем образуются псевдооснование (IV) и тиол (V). А. Курсанова

36053. **Таутомерное равновесие кетонных и *цис-транс*-енольных форм β-дикарбонильных соединений в растворе.** **Кабачник М. И., Иоффе С. Т., Вацуро К. В.** (Tautomeric equilibrium of ketonic and *cis*- and *trans*-enolic forms of β-dicarbonyl compounds in solution. Kabachnik M. I., Yoffe S. T., Vatsuro K. V.), Tetrahedron, 1957, 1, № 4, 317—327 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 15906; 1957, 71446; 1958, 25019.

36054. **Изучение таутомерии коменаминовой кислоты.** **Белоносов И. С., Красильникова А. П.,** Сообщ. о научно-исслед. работах членов Приморск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 3, 129—133

В продолжение исследований по химии коменаминовой к-ты (I) (Ж. прикл. химии, 1951, 24, 113), которой авторы приписывают структуру 3,4-диоксипиридинкарбоновой-2 к-ты (Ia), сделана попытка обнаружить присутствие второй таутомерной формы — 3-оксипиридон-4-карбоновой-2 к-ты (Iб). Невозможность проведения р-ции ацетилирования и метилирования I свидетельствует об отсутствии формы **Ia.** Однако, карбонильная группа **Iб** не обладает кетонными свойствами — образование семикарбазона или фенилгидразона не имеет места. При потенциометрич. титровании р-рами NaOH и Na_2CO_3 **I** титруется как одноосновная к-та, т. е. присутствует в водн. р-ре в форме **Iб.** Предложена структура (*А*) свободной **I**, согласующаяся с полученными результатами. Г. Балуева

36055. **К таутомерии акридиновых соединений. О строении 9-(*n*-оксифенил)- и 9-(*n*-оксистирил)-акридинов.** **Казаринова Н. Ф., Постовский И. Я.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3325—3331

Исследовано строение 9-(*n*-оксифенил)-акридина (I) и 9-(*n*-оксистирил)-акридина (II). Как для I, так и для II, допустимы структуры оксиформы (Ia, IIa), хиноидные оксоформы (Iб, IIб) и бетаинные внутриионные

формы с O^- и NH^+ (**Iв**, **IIв**). **I** и **II** нерастворимы в щелочах, но суспендированные в р-ре NaOH или HCl (1 : 1) при добавлении небольшого кол-ва диоксана или спирта образуют ярко-оранжевый р-р. **I** бесцветен. **II** окрашен в желтый цвет. В щел. среде **I** и **II** с $(CH_3)_2SO_4$ образуют CH_3O-**I** (**III**) и CH_3O-**II** (**IV**), а с $(CH_3CO)_2O$ дают CH_3OCO-**I** (**V**) и CH_3OCO-**II** (**VI**). Потенциалы полуволн ($E_{1/2}$) **I** и **II** примерно совпадают с таковыми для **III**, **V** и **IV**, **VI** и отличаются от $E_{1/2}$ для N-метил-[9-(*n*-бензохино)]-акридина (**VII**) и N-метил-[9-(*n*-бензохиноэтано)]-акридина (**VIII**), что указывает на строение **I** и **II** как **Ia** и **IIa**. В отличие от 9-оксиакридина, имеющего строение акридона, таутомерные превращения через фенильное ядро или остаток $C_6H_5CH{=}CH$ не осуществляются. Высказано предположение, что причиной слабого проявления фенольных и основных свойств **I** и **II** является наличие в них сильных межмолекулярных водородных связей. **VII** является неустойчивым и, в отличие от **VIII**, легко окисляется на воздухе с образованием N-метилакридона. Эта неустойчивость, вероятно, связана с некопланарным строением. Из 1 *г* **V** в 5 *мл* кипящего C_6H_6 и 1 *г* $(CH_3)_2SO_4$ (кипячение 3 часа) получен метосульфат **V** (**IX**), выход 77%, т. пл. 256—260°. Из 0,7 *г* **IX** в 5 *мл* кипящего C_6H_6 и 15 *мл* воды, содержащей 1 *мл* конц. NH_4OH, получен **VII**, выход 80%, т. пл. 208—210° (разл.). Из 3 *г* *n*-HOC_6H_4CHO, 4,8 *г* 9-метилакридина и 3,4 *г* безводн. $ZnCl_2$ (4 часа, 140—145°) получен **II**, т. пл. 298—308°, **VI**, т. пл. 182—183°. Метилированием **II** или из *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$ получен **IV**, выход 72%, т. пл. 191—193°. **VIII** получен из метосульфата 9-метилакридина, выход 61%, т. пл. 204—206° (разл.). С. Иоффе

36056. **К исследованию таутомерии гетероциклических псевдоосновных аминокарбинолов. Беке** (Beiträge zur Tautomerie der heterocyclischen, pseudobasischen Aminocarbinole. Beke D.), Period. polytechn., 1957, 1, № 1, 51—66 (нем.)

На примере котарнина (**I**), на основе анализа литературных материалов и собственных данных автора, обсуждается таутомерия трех форм: открытой (**Ia**) типа альдегидаммиака, циклич. аминокарбинольной (**Iб**) и циклич., содержащей четвертичный атом N^+ (**Iв**). Формы **Iб** и **Iв** находятся в отношениях анионотропии, а формы **Iб** и **Ia** в отношениях прототропии. Подобные отношения имеют место также для берберина (**II**) (формы **IIa, б, в**) и для сангуинарина (**III**) (формы **IIIa, б, в**). С целью отыскания р-ций формы **Ia** изучено взаимодействие **I** в водн. р-ре с $NaHSO_3$, причем вначале образуется продукт конденсации — растворимая в воде соль, построенная по типу **Iв**, постепенно изомеризующаяся в кристаллич. гидрокотарнин-1-сульфонат натрия (**IV**), построенный как **Iб**, строение которого доказано ИК- и УФ-спектрами. Пропусканием SO_2 в водн. суспензию **I** получают кристаллич. 1-гидрокотарнинсульфокислоту. При сильном разбавлении (1,5 *мг* на 100 *мл*) полученные продукты построены по типу **Iв**. При каталитич. гидрировании котарнинанила получен с почти колич. выходом гидрокотарнин и анилин. Гидрогенолитич. расщепление претерпевают также котарниноксим, фенилгидразинное производное, ангидрокотарнинмочевина и, наконец, 1-фталимидогидрокотарнин с образованием гидрокотарнина, NH_3, $C_6H_5NHNH_2$, мочевины и фталимида. Указанные производные **I** разлагаются действием $NaHSO_3$ с образованием **IV**. Все указанные р-ции лучше всего объясняются структурой **Iб**. Полученной ранее из **I** гидрокотарнинуксусной к-те (**V**) (Масленникова В. А., Лазуревский Г. В., Докл. АН СССР, 1950, **72**, 305) приписывалось строение 6-метокси-4,5-метилендиокси-2-(β-метиламиноэтил)-коричной к-ты, отвечающей форме **Ia**. Отсутствием р-ции восстановления, р-цией с Br_2 и спектральными данными показано, что **V** следует приписать строение 2-метил-8-метокси-6,7-метилендиокси-1-карбоксиметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, отвечающей форме **Iб**. При действии на **V** CH_3J первоначально получают циклич. йодметилат, который в дальнейшем с расщеплением кольца образует четвертичную аммониевую соль с открытой цепью. Показано, что получаемый из 1 моля **I** и 1 моля ацетона продукт имеет т. пл. 83° (**VI**), а из 1 моля ацетона и 2 молей **I** т. пл. 162° (**VII**). Действием спирта происходит превращение **VI** в **VII** не за счет изомеризации, а путем диспропорционирования. Отсутствием р-ции при каталитич. гидрировании, а также бромированием с образованием 1-(5-бромгидрокотарнил)-ацетона и ИК-спектрами, установлено строение **VI** и **VII**, как отвечающих форме **Iб**. Из **VI** и **VII** получены циклич. йодметилаты, в результате вторичной р-ции переходящие в четвертичные аммониевые соли с открытой цепью. На основании аналогичных р-ций для **II** и **III** сделан общий вывод, что существование форм **Ia, IIa** и **IIIa** экспериментально не доказано, и все р-ции **I, II** и **III** могут быть объяснены на основании структур **Iб, IIб** и **IIIб**. С. Иоффе

36057. **Развитие теории пространственных препятствий. Инголд** (Развитак теорије о стерном утицају. Инголд Ц. К.), Гласник Хем. друштва, 1957, **22**, № 3, 129—147 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Доклад на заседании Сербского хим. общества в апреле 1957 г. Дана новая интерпретация пространственных препятствий на основе представлений с S_N1 и S_N2 механизмах замещения. Показано, что пространственные препятствия могут зависеть от 3 факторов: а) объема заместителя (классич. концепция); б) полярных эффектов, в) массы заместителя. В случае гидролиза галоидных алкилов сказываются лишь эффекты объема и массы заместителей.

Резюме автора

36058. **Интерпретация механизмов некоторых органических реакций циклическим переносом электронов. Матьё, Вальс** (Le transfert électronique circulaire dans l'interprétation de certaines réactions de la chimie organique. Mathieu Jean, Valls Jacques), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1509—1541 (франц.)

Подробный обзор механизмов меж- и внутримолекулярных органич. р-ций, протекающих через 3, 4, 5, 6, 7, 8 и 9-центровые циклич. переходные комплексы. Библ. 721 назв. М. В.

36059. **Органические реакции. Робертс** (Organic chemical reactions. Roberts John D.), Scient. Amer., 1957, 197, № 5, 117—118, 120—124, 126 (англ.)

Популярная статья о механизмах органич. реакций. М. В.

36060. **Исследование производных ацетилена. Часть LVI. Стереохимические особенности некоторых анионотропных перегруппировок. Белл, Джонс, Уайтинг** (Researches on acetylenic compounds. Part LVI. The stereochemical consequences of some anionotropic rearrangements. Bell Ian, Jones E. R. H., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2597—2600 (англ.)

Транс-гексен-4-ин-1-ол-3 (**I**) претерпевает анионотропную перегруппировку в 10%-ной водн. *n*-толуолсульфокислоте (35°, 24 часа), давая с выходом 85% смесь *цис*- и *транс*-гексен-3-ин-5-олов-2 (**II**) в соотношении ~ 1 : 4, различающихся по т. кип. на 10,5°, т. кип. смеси 64—71°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4792—1,4850 (приведены для *цис*- и *транс*-**II** $n^{21}D$ и т. пл. фенилазобензоатов в °C): 1,4758, 77—78 (из петр. эф.); 1,4848, 99,5—100,5. *Цис*-**II** в указанных условиях превращается с выходом 75% в *транс*-**II**. При действии конц. HCl

дает смесь *цис-* и *транс*-форм $CH_3CRClOH{=}CHC{\equiv}CH$ (III) (различие в т. кип. 12°): *цис*-**III**, $n^{20}D$ 1,4732; *транс*-III, $n^{20}D$ 1,4850. При действии $CaCl_2$ и конц. HCl $H_2C{=}CHCH(OH)C{\equiv}CH$ дал с выходом 70% $H_2C{=}CH$-$CHClC{\equiv}CH$ и $ClCH_2CH{=}CHC{\equiv}CH$ (**IV**), являющийся смесью *цис-* и *транс*-форм. Из **IV** обработкой CH_3COOK в CH_3OH, а затем KOH, получены соответствующие спирты. Приведены данные ИК-спектров в-в $RCH{=}$$=CHC{\equiv}CH$ ($R = CH_3$, $HOCH_2$, $ClCH_2$), а также данные УФ-спектров $RCHXCH{=}CR'C{\equiv}CH$, где R, X, R' соответственно: H, H, H; H, OH, H; CH_3, OH, H; H, Cl, H; CH_3 Cl, H; H, OH, CH_3. Часть IV см. РЖХим, 1958, 32358.

К. Вацуро

36061. **Влияние солей на стадию образования продуктов при реакциях мономолекулярного замещения.** **П о к к е р** (Salt effects in the product-forming step in unimolecular substitution reactions. P o c k e r Y.), Chemistry and Industry, 1957, № 49, 1599—1600 (англ.)

При гидролизе $(C_6H_5)_3CCl$ в 75%-ном водн. диоксане, содержащем ионы N_3^-, увеличение конц-ии неконкурирующих ионов (ClO_4^-) приводит к относительному увеличению выхода соответствующего спирта и уменьшению выхода $(C_6H_5)_3CN_3$. Дан ряд активности солей, влияющих на эту р-цию: $N(C_2H_5)_4ClO_4 > LiClO_4 >$ $> NaClO_4 > N(C_2H_5)_4Cl > LiCl > NaCl$, причем LiCl не меняет отношения спирт/азид, а NaCl несколько его уменьшает.

Л. Романов

36062. **Кинетика щелочного гидролиза этиловых эфиров мононитронафтиловых кислот. Ф и ш е р, М е р д о к, П а к к е р, Т о п с о м, В о н** (The kinetics of alkaline hydrolysis of ethyl nitro-1-naphthoates. F i s c h e r A., M u r d o c h J. D., P a c k e r J., T o p s o m R. D., V a u g h a n J.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4358—4363 (англ.)

Кондуктометрическим методом исследована кинетика щел. гидролиза этиловых эфиров 2-, 3-, 4-, 5-, 6- и 8-мононитро-(**I—VI**) и 4,5-динитронафтиловой к-ты (**VII**) в 85 вес.%-ном этаноле. Получены следующие значения $10^3\,k$ в *лмоль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ (при 50°), $E_{акт}$ в *ккал моль*$^{-1}$, lg*B*: **I**, 0,332, 16,6, 7,7; **II**, 92,3, 16,4, 10,0; **III**, 101, 16,3, 10,0; **IV**, 34,5, 16,2, 9,5; **V**, 29,9, 15,8, 9,2; **VI**, 0,0256, 19,7, 8,7; **VII**, 158 (при 20°), 15,3, 10,6. Сопоставление полученных результатов с данными исследования гидролиза этилнитробензоатов (Evans и др., J. Chem. Soc., 1937, 1430; Herbst, Jacox, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3004) и вычисленных на их основе значений константы σ Хамметта показывает, что полярные влияния нитрогрупп в нафтиловых к-тах выражены слабее, чем в соответствующих бензойных к-тах. Рассмотрены пространственные эффекты при гидролизе I и VI.

Г. Балуева

36063. **О механизме реакции хлорида 2,4-динитрофенилпиридиния с ароматическими аминами. В а н - д е н - Д ю н г е н, Н а с е л ь с к и й, В а н - Л а р** (Sur le mécanisme de la réaction entre le chlorure de 2,4-dinitrophenylpyridinium et les amines aromatiques. V a n D e n D u n g h e n E., m-lle N a s i e l s k i J., V a n L a e r P.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 11—12, 661—663 (франц.)

Спектрофотометрически изучена кинетика р-ции хлорида 2,4-динитрофенилпиридиния $[C_5H_5NC_6H_3(NO_2)_2$-

I + II ⇌(k1) [пиридиновое кольцо, NX]–$\overset{+}{N}HC_6H_5$(R) —(k2, + OH⁻)→ [кольцо, NX]–NC_6H_5(R) —(k3)→ [раскрытый цикл, =NX]–NC_6H_5(R) —(+H⁺, +II)→ III + NH_2X

$2,4]^+Cl^-$ (**I**) с C_6H_5NHR (**II** R = H, CH_3) в водно-спирт. р-ре (1 : 1), в результате которой получены $[C_6H_5N(R)$-$CH{=}CHCH{=}CHCH{=}N(R)C_6H_5]^+Cl^-$ (**IIIa** R = H, **IIIб** R = CH_3) и 2,4-динитроанилин. Так как в кислой среде р-ция не идет, основность среды поддерживали прибавлением диметиланилина, pK_a которого близок к pK_a **II** и который не реагирует с **I**. Установлено, что эта р-ция первого порядка по отношению к **I**; относительно же **II** она полуторного порядка при конц-иях его, создающих pH > 7, но первого порядка в среде с постоянным значением pH. Предложен механизм р-ции (см. схему), где $X = 2,4\text{-}(NO_2)_2C_6H_3$. Дана ф-ла суммарной скорости р-ции $v = k_1 k_2 k_3$ [I] [II]·[OH⁻]; стадией, определяющей скорость, является раскрытие цикла (k_3).

В. Райгородская

36064. **Реакции нуклеофильного замещения кремнийорганических соединений. Часть I. Реакции триизопропилсилилхлорида. А л л е н, Ч а р л т о н, И б о р н, М о д е н а** (Nucleophilic substitution reactions of organosilicon compounds. Part I. Reactions of triisopropylsilyl chloride. A l l e n A. D., C h a r l t o n J. C., E a b o r n C., M o d e n a G.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3668—3670 (англ.)

Изучены скорости сольволиза триизопропилсилилхлорида (**I**) при действии H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH и *изо*-C_3H_7OH. Скорости сольволиза уменьшаются в ряду $CH_3OH > C_2H_5OH \gg$ *изо*-C_3H_7OH. Сравнение скоростей метанолиза (10%) в CH_3NO_2 и диоксане показывает, что р-ция сильно облегчается в более полярном р-рителе (S_N1-механизм). С другой стороны, сольволиз **I** водой или CH_3OH в р-ре *изо*-C_3H_7OH есть р-ция первого порядка по отношению к H_2O или CH_3OH. В этом случае предположен S_N 2-механизм сольволиза. Р. Кудрявцев

36065. **Реакционная способность ароматических соединений. Часть II. Расщепление арилтриметилсиланов бромом в уксусной кислоте. И б о р н, У э б с т е р** (Aromatic reactivity. Part II. The cleavage of aryltrimethylsilanes by bromine in acetic acid. E a b o r n C., W e b s t e r D. E.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4449—4456 (англ.)

Изучена кинетика р-ции между замещ. фенилтриметилсиланами (**I**) и бромом в CH_3COOH, содержащей 1,5% воды. Р-ция «бромдесилирования» **I** (БДС) протекает по схеме: $(CH_3)_3SiC_6H_4R$ **I** + $Br_2 \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3SiOH +$ $+ BrC_6H_4R + HBr$. Из-за взаимодействия иона бромида с мол. бромом с образованием иона Br_3^- кажущийся порядок р-ции выше, чем в действительности, и составляет 2,0—2,2. Порядок р-ции отдельно на каждый компонент — первый (при конц-ии $Br_2 < 0{,}005$ *M*). Константа равновесия р-ции образования иона Br_3^-, рассчитанная спектрофотометрически в уксуснокислой среде и равная 0,0055, позволила определить k_2 р-ции БДС. k_2 повышается при прибавлении бромида вследствие солевого эффекта. Кажущаяся $E_{акт}$ для БДС **I** (R = H) равна 12,5 *ккал/моль* (25—40°) и близка к $E_{акт}$ при ароматич. бромировании. Добавление солей ускоряет р-цию в порядке степени их диссоциации: $LiClO_4 >$ $> LiCl \cong CH_3COONa$, относительная реакционная способность **I** определялась измерением времени, необходимого для поглощения определенного кол-ва Br_2 при одной и той же начальной конц-ии. При R = *п*-CH_3, *п*-C_2H_5, *п*-$CH_3CH(CH_3)$, *п*-$C(CH_3)_3$, *м*-$(CH_3)_3SiCH_2$, *п*-$(CH_3)_3Si$, *м*-CH_3 в р-ции БДС больше, при R = H равна, при R = *п*-F, *п*-Cl, *п*-Br, *м*-Cl меньше, чем при р-ции «протодесилирования» (ПДС) (р-ция кислотного расщепления). Относительная реакционная способность при БДС **I** убывает в ряду: *п*-CH_3 >

$C_6H_5{=}\bar{S}i(CH_3)_3 + Br_2 \longrightarrow$ A [$C_6H_5^+$ с $Si(CH_3)_3$ и Br] $+ Br^- \longrightarrow Si(CH_3)_3OH + BrC_6H_5 + HBr$

> *п*-C_2H_5 > *п*-$CH_3CH(CH_3)$ > *п*-$C(CH_3)_3$ > *м*-$(CH_3)_3Si$-CH_2 > *п*-$(CH_3)_3Si$ > *м*-CH_3 > H > *п*-F > *п*-Cl > *п*-J > > *п*-Br > *м*-Cl. Эффект заместителя при БДС аналогичен эффекту заместителя при нитровании, ПДС и бромировании Br^+ или $BrOH_2^+$. Дезактивированные БДС

галоидом в пара-положении вытекает из сочетания индуктивного (—*I*) и таутомерного (+*T*) эффектов. Аквитирование БДС алкильной группой аналогично активированию при ПДС, мол. галоидировании и бромировании Br^+ или $BrOH_2^+$. Стадией, определяющей скорость р-ции БДС, является образование комплекса типа *A*. Часть I см. РЖХим, 1957, 54266. В. Якерсон

36066. Относительно скорости разложения некоторых дисиланов галоидами. Такэта, Кумада, Тарама (Taketa Akira, Kumada Makoto, Tarama Kimio), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 999—1002 (японск.)

При разложении гексаметилдисилана (I) йодом в CCl_4 (1 *M* р-р I, 0,0176—0,0594 *M* р-р J_2, 11—156 мин.), k_1 при 15° составляет (9,03 ± 0,33) · 10^{-5} сек.$^{-1}$, а k_2 при 45° (0,0153—0,0330 *M* р-р I, 0,0347—0,0167 *M* р-р J_2, в CCl_4) составляет 0,00146—0,00002 *л/мол сек.* k_2 *сим*-диметилтетраэтилдисилана (II) при разложении Br_2 (30°, в CH_3COOH, II, 0,0153—0,0348 *M* р-р II, 0,0153—0,0322 *M* р-р Br) составляет 0,47 ± 0,05 *л/мол сек.* Ниже указаны дисилан, галоид, k_2 *л/мол сек* при 20, 30 и 40°, *Eккал/мол*, ΔS при 30°: I, J_2, 0,000334, 0,000635, 0,00106, 10,5 ± 0,8, —39 ± 3; II, J_2 0,000246, 0,000493, 0,000890, 11,7 ±0,5, — 35 ± 2; пропилпентаметилдисилан, J_2, 0,000400, 0,000693, 0,000963, 7,9 ± 1,8, — 47 ± 6; хлорпентаметилдисилан (III), J_2, —, 7 · 10^{-5}, —, —, —; *сим*-дихлортетраметилдисилан, (IV), J_2, —, очень малая, —, —, —; II, Br_2, 0,334, 0,450, —, 5,2 ± 0,1, — 43 ± 1; III, Br_2, 0,058, 0,097, 0,16, 9,2 ± 0,2, — 33 ± 1; IV, Br_2, 0,00300, 0,00590, 0,0112, 11,9±0,2, — 29±1. Н. Швецов

36067. Электронные эффекты в реакциях отщепления. I. Пиролиз ацетатов. Де-Пюи, Лири (Electronic effects in elimination reactions. I. Pyrolysis of acetates. DePuy C. H., Leary R. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3705—3709 (англ.)

Пиролитическое расщепление ацетатов замещ. 1,3-дифенилпропанолов-2: *n*-$RC_6H_4CH_2CH(OCOCH_3)CH_2CH_6H_4$-$R'$-*n* (Ia R = OCH_3, R' = H; б R = OCH_3, R' = Cl), идущее по механизму *E*1, приводит к образованию смеси олефинов: *n*-$RC_6H_4CH_2CH{=}CHC_6H_4R'$-*n* (IIa R = OCH_3, R' = H; б R = OCH_3, R' = Cl) и *n*-$RC_6H_4CH{=}CHCH_2C_6H_4$-R'-*n* (IIIa R = OCH_3, R' = H; б R = OCH_3, R' = Cl). При этом не происходит отщепления наиболее кислого атома водорода, а образуется главным образом олефин, наиболее устойчивый термодинамически (из Ia ~70—75% IIIa и 25—30% IIa: из Iб 77—87% IIIб и 13—23% IIб), из чего следует, что стабильность образующегося олефина оказывает большое влияние на переходное состояние, в котором следовательно сильно выражена двойная связь. Из *n*-броманизола и гидрокоричного альдегида р-цией Гриньяра получен 1-*n*-анизил-3-фенилпропанол-1 (IV), выход 71%, т. кип. 175—180°/0,5 *мм*, т. пл. 46—48° (из гексана). Ацетилированием IV $(CH_3CO)_2O$ в пиридине получен 1-*n*-анизил-3-фенилпропилацетат-1 (т. кип. 170—175°/1 *мм*, n^{18} *D* 1,5458), при пиролизе которого получен IIIa (выход 70%, т. кип. 160°/1 *мм*), превращенный под действием C_6H_5COOOH в присутствии C_6H_5COOH в р-ре CH_2Cl_2 в 1-*n*-анизил-1-бензокси-3-фенилпропандиол-2 (V), т. пл. 98—99° (из водн. сп.). При кипячении V в водн. спирте в присутствии H_2SO_4 получен 1-(*n*-анизил)-3-фенилпропанон-2 (т. кип. 160—170°/1 *мм*), восстановленный $LiAlH_4$ в 1-(*n*-анизил)-3-фенилпропанол-2 (VI), выход, считая на V, 71%, т. кип. 175—180°/1,5 *мм*, т. пл. 48—48,5° (из пентана и затем из C_2H_5OH). После ацетилирования VI получен Ia (т. кип. 188—190°/0,5 *мм*). При гидрировании продукта конденсации *n*-анисового альдегида и ацетофенона получен 1-фенил-3-(*n*-анизил)-1-пропанон (т. пл. 65—66°), восстановленный $LiAlH_4$ в соответствующий спирт (т. пл. 64—65°), ацетилированием которого получен ацетат (VII), т. кип. 166—170°/0,7 *мм*. При пиролизе VII получен IIa (т. кип. 147—148°/0,3 *мм*, $n^{24}D$ 1,5948). При восстановлении $LiAlH_4$ соответствующего кетона получен 1-(*n*-анизил)-3-(*n*-хлорфенил)-пропанол-1 (т. кип. 196—200°/1 *мм*). Аналогично VI получен 1-(*n*-анизил)-3-(*n*-хлорфенил)-пропанол-2 (VIII), т. пл. 69—69,5° (из гексана, а затем из водн. сп.). Ацетилированием VIII получен Iб (т. пл. 64—65°). Пиролиз Ia и б проводился в жидкой фазе в присутствии ингибиторов полимеризации до тех пор, пока не выделится 50% CH_3COOH. Пиролиз Ia и б в газовой фазе проводился при 500°. Р-ция проводилась на 20—50%. Состав полученной смеси олефинов определялся при титровании триэтиламином в ацетоне продукта присоединения HBr к олефинам. При этом титруются лишь те атомы Br, которые сопряжены с *n*-OCH_3-группой. Р. Кудрявцев

36068. Распад гидразида изоникотиновой кислоты в водных растворах. Венцель, Неттер, Кистнер (Zur Frage des Zerfalls von iso-Nikotinsäurehydrazid in wäßrigen Lösungen. Wenzel M., Netter H., Kistner G.), Arzneimittel-Forsch, 1957, 7, № 9, 566—568 (нем.; рез. англ.)

При помощи хроматографии на бумаге (р-ритель пропанол-вода, 85 : 15) изучен гидролиз гидразида изоникотиновой-[$C^{14}OOH$] к-ты (I) в водн.-р-рах при pH 7,4 (фосфатный буфер) и 37°. Главным продуктом гидролиза является изоникотиновая к-та (II). Через 24, 48 и 200 час. распадается соответственно 26, 40 и 50% I. Кол-во II с течением времени растет и через 200 час. становится постоянным. Найдено, что в процессе р-ции имеет место побочное образование N,N'-диизоникотиноилгидразина. Предполагается, что в водн. р-рах I протекают следующие р-ции: гидролиз катиона I с образованием аниона II и катиона гидразина $NH_2NH_3^+$ (III); диссоциация III на H^+ и N_2H_4; диссоциация II; диссоциация катионов I с образованием I и H^+. Пренебрегая изменением энтропии в процессе р-ции, авторы вычислили по убыли свободной энергии р-ции ΔF между I и гликоколем константу равновесия гидролиза I, равную 12,8. ΔF оценивается по энергии пептидной связи в гиппуровой к-те и константам диссоциации бензойной к-ты и II. В. Якерсон

36069. Алкинамины. IV. Расщепление бромцианом и кислое гетеролитическое расщепление пропаргил-, аллил- и пропиланилина. Вольф, Рамин (Über Alkin-amine. IV. Bromcyan-Abbau und saure heterolytische Spaltung von Propargyl-, Allyl- und Propulanilin. Wolf Viktor, Ramin Dieter), Liebigs Ann. Chem., 1957, 610, № 1—3, 67—77 (нем.)

Установлено, что относительная легкость отрыва радикалов *н*-пропила (R^1), аллила (R^2) и пропаргила (R^3) при действии BrCN или хлоргидрата пиридина (I) на монозамещ. производные анилина C_6H_5NHR (II) или их тозилаты растет в ряду $R^1 < R^3 < R^2$. Авторы считают, что р-ция идет по механизму S_N1, причем на первой стадии происходит приближение протона (соответственно иона пиридиния) к азоту с последующей стабилизацией путем расщепления на амин и карбониевый ион: $C_6H_5NHR + H^+ \rightarrow C_6H_5N^+H_2R \rightarrow C_6H_5NH_2 + R^+$. Расщепление облегчается увеличением стабильности R^+ в результате +*M*-эффекта, что и объясняет найденный порядок отщепления. Для N-ацетил- II найден иной порядок: $R^1 < R^2 < R^3$, чему авторы не находят объяснения. Определены константы основной диссоциации в воде при 25° для $C_6H_5NHR^1$ 1010 · 10^{-12}; $C_6H_5NHR^2$ 423 · 10^{-12}; $C_6H_5NHR^3$ 12,5 · 10^{-12}; $(CH_3)_2NR^1$ 178 · 10^{-7}; $(CH_3)_2NR^2$ 52 · 10^{-7}; $(CH_3)_2NR^3$ 1,1 · 10^{-7}. 33 *г* N-пропаргиланилина (III) и 31 *г* аллилбромида нагревали 21 час. при ~ 100° с 50 *мл* абс. спирта и 50 *г* безводн. Na_2CO_3, получен $C_6H_5NR^2R^3$, т. кит. 124°/11 *мм*, $n^{18}D$ 1,5611; HCl-соль, т. пл. 131,5°; HBr-соль, т. пл. 133°. Смесь 6,6 *г* III, 2,8 *г* BrCN и 15 *мл* эфира через 48 час. (20°) фильтровали [в осадке

III·HBr, т. пл. 117° (из бзл.)] и перегоняли: получено 3,6 г пропаргилфенилцианамида т. пл. 50,9° (из бзн.). 2,1 г $C_6H_5NR^2R^3$ нагревали 1 час при 60° с 1,35 г BrCN, через несколько дней эфиром осаждали 0,25 г диаллилпропаргилфениламмонийбромида, т. пл. 137—138° (ацетон-эф.). Из эфирного слоя получено 0,3 г **III**. 3,1 г I и 2,34 г $C_6H_5NHR^2$ нагревали 4 часа при 140°, смесь обрабатывали 6 г *n*-толуолсульфохлорида в 10 г C_5H_5N, через 18 час. добавляли воду, в осадке получили 89,5% аллилтозиланилида, т. пл. 64,5°, в фильтрате 7,7% тозиланилида, т. пл. 98—99,5°. Аналогично проводилось расщепление N-ацетил-II действием I. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 74895. В. Потапов

36070. **Кинетика реакции электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома. Реутов О. А., Белецкая И. П., Мардалейшвили Р. Е.**, Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 4, 617—620

В развитие исследования стереохимии р-ции симметризации этилового (Iа) и (—)-ментилового эфиров α-броммеркурфенилуксусной к-ты (Iб) (RR′R″CHgBr; Iа R = C_6H_5, R′ = H, R″ = $COOC_2H_5$; б R = C_6H_5, R′ = H, R″ = $COOC_{10}H_{19}$) аммиаком (РЖХим, 1954, 21554) изучена кинетика этой р-ции. Нефелометрич. методом по кол-ву выпадающего при взаимодействии NH_3 с $HgBr_2$ осадка $(NH_3)_2 \cdot HgBr_2$ показано, что р-ция имеет второй порядок по I. Измерением скорости расхода NH_3

1) 2 I ⇄ RR′R″C(HgBr)- - -Hg(Br)—CRR′R″ ⇄ $(RR'R''C)_2Hg + HgBr_2$

2) $HgBr_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons HgBr_2 \cdot (NH_3)_2$

при различных начальных его конц-иях установлено, что по NH_3 р-ция также имеет второй порядок. На основании этих результатов с учетом данных, позволяющих считать р-цию обратимой, предлагается бимолекулярный двухстадийный S_E2-механизм для изученной р-ции электрофильного замещения у насыщ. С-атома, протекающей с сохранением конфигурации (см. схему). В. Потапов

36071. Обратимость **оксимеркурирования алкенов. Роджман, Ширер, Райт** (Reversibility of alkene oxymercuration. Rodgman A., Shearer D. A., Wright George F.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 12, 1377—1383 (англ.)

Калориметрически (Brook A. G. и др., J. Organ. Chem., 1952, **17**, 988) измерена скорость расщепления α-2-алкоксициклогексилмеркурхлоридов (ЦМХ) $ROC_6H_{10}HgCl$ под действием HCl с образованием циклогексана (I) в почти безводн. метаноле при 25°. Скорость р-ции пропорциональна конц-ии ЦМХ и HCl в первой степени. Значения констант скорости (k_2) не изменяются при добавлении NaCl и $HgCl_2$ (до $3 \cdot 10^{-3}$ *M*) и при повышении начальной конц-ии HCl от 0,5 до $2 \cdot 10^{-3}$ *M*. Значения k_2 возрастают в порядке R = CH_3 (II) < C_2H_5 < C_3H_7 < *изо*-C_3H_7 (III) < *трет*-C_4H_9 < H, что объясняется облегчением координации иона водорода или молекулы HCl с эфирным O-атомом ЦМХ за счет повышения донорной способности O-атома в этом ряду R. Пониженное значение k_2 в случае R = $CH_3OC_2H_4$ объясняется неэффективным для р-ции конкурирующим протонированием O-атома группы R. Начальные значения k_2 р-ции α-2-метилциклогексилмеркуртрифторацетата (**IV**) с CF_3COOH (**V**) меньше, чем в случае р-ции **II** с HCl. Это объясняется тем, что **V** более слабая к-та, чем HCl. Р-ция **IV** с **V** достигает равновесия после того, как прореагирует 35% исходного **IV** и не подчиняется вследствие этого ур-нию для необратимой р-ции второго порядка. Положение равновесия подтверждается тем, что при р-ции I с $(CF_3COO)_2Hg$ образуется **IV** с выходом 60%. Р-р $Hg(CH_3COO)_2$ в изопропиловом спирте прибавляли к I и через 3 часа фильтровали в водн. р-р NaCl, выход III 80%, т. пл. 94,8—95,5° (из абс. сп.). **IV** получен р-цией суспензии **II** с CF_3COOAg в водн. р-ре с последующей отгонкой воды под пониженным давлением, т. пл. 73,8—74,5° (из смеси абс. сп.-петр. эф.). И. Моисеев

36072. **Пентазолы. I. Решение классической проблемы химии органических соединений азота. Хёйсген, Уги** (Pentazole. I. Die Lösung eines klassischen Problems der organischen Stickstoffchemie. Huisgen Rolf, Ugi Ivar), Chem. Ber., 1957, **90**, № 12, 2914—2927 (нем.)

Кинетически и с помощью N^{15} исследован механизм образования арилазидов при действии LiN_3 (I) и $Al(N_3)_3$ на соли диазония в среде CH_3OH (II), $CH_3OCH_2CH_2OH$ (III) и воде при т-ре от —70 до +10° в глубоком вакууме по р-ции: $RN_2Cl + N_3^- \rightarrow RNNN + N_2$. Установлено, что при р-ции RN_2Cl, где R = C_6H_5 (**IV**), *n*-C_2H_5 — OC_6H_4 (**V**), 4,6-Br-2-HO-C_6H_2, азот выделяется в две стадии: при низкой т-ре (—40°) выделяется 64—76% первичного N_2, а при более высокой т-ре (от —20 до +10°) 36—24% вторичного N_2. Кинетика выделения N_2 в обоих стадиях соответствует ур-нию первого порядка и не зависит от конц-ии N_3^-. При действии **I** на р-р $C_6H_5N_2Cl$ в **III** выход $C_6H_5N_3$ (**VI**) 98,5%, N_2 100%. Выход **VI** определяли путем объемного определения N_2, выделяющегося при восстановлении **VI** арсенитом натрия. Измерены константы скорости выделения первичного N_2 k_{40} $2{,}50 \cdot 10^{-3}$ сек$^{-1}$, и вторичного [приведены $k \cdot 10^5$ сек$^{-1}$ (т-ра в °C)]: 8,23 (—16); 19,0 (—11); 35 (—6); 85—91 (0); 200 (+5). Энергия активации выделения вторичного N_2 21,4 ± 0,2 *ккал*. При действии **I** на меченые **IV** и **V** ($RNN^{15}Cl$, 2,68% N^{15}) в среде **III** первичный N_2 не содержит N^{15}; вторичный N_2 содержит 0,95% N^{15}, т. е. 0,25 избыточного кол-ва N^{15} исходной соли. N_2 из арилазида содержит 1,38 и 1,32% N^{15}. Полученные данные подтверждают механизм р-ции, предложенный ранее (см. РЖХим, 1957, 47815, 47816, 47817В), и предположение о промежуточном образовании арилпентазола (**VII**). Не выяснено, распадается ли **VII** на продукты р-ции непосредственно или его образование из линейного пентазена (арилдиазоазида) обратимо. А. Рекашева

36073. **К вопросу выяснения механизма образования пентаэритрита. Атавин А. С.**, Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 9, 57—63

Автор предполагает, что образование пентаэритрита (I) из CH_2O и CH_3CHO в присутствии $Ca(OH)_2$ протекает с участием виниловых группировок по схеме: $CH_2O + H_2O \rightarrow CH_2(OH)_2$; $CH_3CHO + H_2O \rightleftarrows CH_3CH(OH)_2 \rightleftarrows H_2O + CH_2{=}CHOH$; $Ca(OH)_2 + CH_2(OH)_2 \rightarrow H_2O + HOCaOCH_2OH$ (II); II + $CH_2{=}CHOH \rightarrow HOCaOCH_2CH_2CH(OH)_2 \xrightarrow{-H_2O} HOCaOCH_2CH{=}CHOH \xrightarrow{CH_2(OH)_2} HOCaOCH_2CH(CH_2OH)CH(OH)_2 \xrightarrow{-H_2O} HOCaOCH_2C(CH_2OH){=}CHOH \xrightarrow{CH_2(OH)_2} HOCaOCH_2C(CH_2OH)_2CH(OH)_2 \xrightarrow{CH_2(OH)_2} HOCaOCH_2C(CH_2OH)_3$ (III) + $HC(OH)_3$; $HC(OH)_3 \rightarrow H_2O + HCOOH$; III $\xrightarrow{H_2SO_4}$ I + $CaSO_4 + H_2O$. На выход I влияет конц-ия реагентов; с разбавлением CH_3CHO выход I увеличивается. Кол-во осажденного $CaSO_4$ эквивалентно кол-ву полученных I и HCOOH, следовательно, $Ca(OH)_2$ участвует в р-ции. 0,6 моля $Ca(OH)_2$ в 180 *мл* воды, 1 моль 2%-ного CH_3CHO и 5 молей 38%-ного CH_2O (прибавление при 20°, нагревание до 60°), дают I, выход 79%. И. Цветкова

36074. **Кинетика образования и гидролиза монолактонов D-глюкосахарной и D-талослизевой кислот. Май Л.**, Ж. общей химии, 1957, 27, № 12, 3192—3196

Поляриметрическим методом определены константы скорости образования и гидролиза 1,4 и 3,6-монолактонов D-глюкосахарной (I) и D-талослизевой к-т (II) при 18 ± 2°. Оба лактона одной и той же к-ты гидроли-

зуются с примерно-одинаковой скоростью. Скорость лактонизации и скорость гидролиза лактонов в ряду I в 2—4 раза больше, чем в ряду II. М. Вольпин

36075. О механизме взаимодействия диазоуксусного эфира с галоидопроизводными углеводородов. Данилкина Л. П., Домарева Т. В., Дьяконов И. А., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, 16, 131—147 (рез. англ.)

С целью проверки ранее предложенного авторами механизма (ср. РЖХим, 1953, 1653) изучено несколько р-ций диазоуксусного эфира (I) в присутствии Cu-катализаторов с галоидопроизводными углеводородов. С трифенилхлорметаном I реагирует по схеме: $(C_6H_5)_3CCl + 2N_2CHCOOC_2H_5 \xrightarrow{CuSO_4} (C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)$-$COOC_2H_5$ (II) + $ClCH_2COOC_2H_5 + N_2$. Без катализатора р-ция не идет, увеличение кол-ва I не повышает выхода II. Предполагаемые ранее промежуточные продукты р-ции $(C_6H_5)_2CHCl$ и $(C_6H_5)_3CCl$ с I — этиловые эфиры α,β,β-бромдифенил- и α,β,β,β-бромтрифенилпропионовых к-т (т. пл. 77—78° и 113—114° соответственно) не взаимодействуют с I. $(C_6H_5)_2CCl_2$, 9-бромфлуорен, 9,9-дибромфлуорен в условиях р-ции I не дают продуктов конденсации, а образуют соответственно тетрафенилэтилен, дифлоурен, $(C_6H_4)_2CBr—CBr(C_6H_4)_2$ и эфиры моногалоидуксусных к-т. При каталитич. р-ции I с $CHCl_3$ выделены эфиры фумаровой и малеиновой к-т. При фотохим. и каталитич. р-циях I с бромистым аллилом получены одинаковые продукты. Сопоставляя все эти результаты с литературными данными о фотохим. р-циях I и CH_2N_2, авторы приходят к выводу об ошибочности их прежнего толкования р-ции и считают, что и катализируемые медью р-ции I с галоидопроизводными углеводородов протекают по свободно-радикальному цепному механизму с начальным образованием бирадикала: $CHCOOC_2H_5$.

А. Курсанова

36076. Присоединение метила к диенам. Райбенбах, Шварц (Methyl affinities of dienes. Rajbenbach A., Szwarc M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6343—6344 (англ.)

Из отношения скоростей ($k_1 : k_2$) р-ций: $\dot{C}H_3$ + изооктан $\xrightarrow{k_2}$ CH_4 + *изо*-$C_8\dot{H}_{17}$ (1) и $\dot{C}H_3$ + олефин $\xrightarrow{k_1}$ → радикал (CH_3·олефин) (2) в интервале 54,8—85,1° найдено, что $E_2—E_1$ (в *ккал/моль*) и $A_2 : A_1$ равны соответственно для аллена —2,6, 0,41; бутадиена-1,2 —1,9, 0,87; бутадиена-1,3 —3,0, 25; изопрена —3,9, 6,9, и что при 64,9° $k_2 : k_1$ равно в случае аллена 17,6; бутадиена-1,2 14,8; бутадиена-1,3 2015, изопрена 2090; 2,3-диметилбутадиена-1,3 2230; 1,4-дифенилбутадиена-1,3 378; 2,5-диметилгексадиена-2,4 21,3; 1,1,4,4-тетрафенилбутадиена-1,3 ∼ 60; гексадиена-1,5 68; 2,5-диметилгексадиена-1,5 77. Очень низкие реакционная способность (РС) и фактор *A* кумулированных диенов возможно связаны с тем, что $\dot{C}H_3$ присоединяется к среднему углеродному атому. РС сопряженных диенов выше, чем у моноолефинов, по-видимому, за счет снижения энергии активации присоединения на 2—2,5 *ккал* энергией резонанса в аллильных радикалах. Присутствие метильных групп в положениях 2 и 3 увеличивают РС вследствие, вероятно, гиперконъюгационного эффекта; в положениях 1 и 4 метильные группы проявляют блокирующий эффект. В. Антоновский

36077. Присоединение свободных радикалов к ненасыщенным системам. Часть XIV. Порядок радикального присоединения к трифторэтилену. Хасельдине, Стил (Addition of free radicals to unsaturated systems. Part XIV. The direction of radical addition to trifluoroethylene. Haszeldine R. N., Steele B. R.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2800—2806 (англ.)

Показано, что радикальное присоединение CF_3J (I) к $CF_2{=}CHF$ (II) происходит на 80% по CHF-группе и на 20% по CF_2-группе и приводит к смеси CF_3CHFCF_2J (III) (80%) и CF_3CF_2CHFJ (IV) (20%), что доказано сравнением ИК-спектров смеси $CF_3CFClCF_2Cl$ (V) и $CF_3CF_2CFCl_2$ (VI), полученной хлорированием смеси III + IV и эталонной смеси; получением из V + VI при действии Zn-пыли $CF_3CF{=}CF_2$ (VII) и соответственно $CHFBrCF_2CF_3$ (VIII), а также получением CF_3CHFCF_2Br (IX) и $CHFBrCF_2CF_3$ (X) при действии Br_2. Аналогично, фотохим. присоединение HBr к II дает смесь $CHFBrCHF_2$ (XI) и CF_2BrCH_2F (XII), а после восстановления Zn-пылью $CF_2{=}CH_2$ (XIII) и $CHF{=}CHF$ (XIV). Ионное присоединение к II дает только один продукт: $CF_2ClCHFCl$ (XV) из II и JCl; CF_2ClCH_2F (XVI) из II и HCl (240°). По мнению авторов в-ва, полученные из CBr_2F_2 и II в условиях радикального присоединения (см. РЖХим, 1956, 74996), также являются смесями соответствующих изомеров положения. В избытке II, дающего два типа радикалов, образуется полимер, содержащий звенья $—CHFCF_2$-$CHFCF_2—$, $—CHFCF_2CF_2CHF—$ и $—CF_2CHFCHFCF_2—$; от последних легко отщепляется HF, что приводит к меньшей термич. устойчивости политрифторэтилена по сравнению с поли-1,1-дифторэтиленом. 0,02 моля II и 0,046 моля I обрабатывают УФ-лучами в пирексовой трубке 3 недели; III + IV, выход 85%, т. кип. 62—63°, $n^{20}D$ 1,355; 0,083 моля I и 0,015 моля II в кварце (4 дня) дают III + IV (85% и 0,7 *г* высших фракций. 1,45 *г* III + IV, 2 *г* Cl_2 и 0,5 *мл* воды в запаянной трубке облучают 14 дней, получают V + VI, выход 86%. Из 0,99 *г* V + VI и 4 *г* Zn-пыли в 10 *мл* C_2H_5OH (40°, 24 часа) получают VIII (16%) и VII (67%). 2 *г* III + IV с 1,6 *г* Br_2 при УФ-облучении (8 дней) дает IX + X (92%), т. кип. 35°. Аналогично из 2,6 *г* VII получено 76% X, т. кип. 35°. 8,05 *г* II и 8,02 *г* HBr облучают 1 день, получают 38% XII и 53% XI. 3,39 *г* смеси летучих продуктов взаимодействия XI + XII с 10 *г* Zn-пыли в C_2H_5OH (85°, 24 часа) пропускают через ловушки в вакууме; при —95° конденсируется XIV (51%), т. кип. —28°, при —183° XIII (45%), содержащий примесь XIV. 0,65 *г* XIV и 0,72 *г* Cl_2 нагревают в запаянной трубке от —80° до 20° 12 час., облучают 1 час, получают $(CHClF)_2$, выход 99%. т. кип. 58°, $n^{20}D$ 1,376. CF_2ClCH_2Cl получен из XIII и Cl_2 (12 час. в темноте + 2 часа облучения), выход 98%, т. кип. 47°. Из 0,0165 моля II и 0,0167 моля HCl (240°, 2 дня) получают XVI, конверсия 33%, т. кип. 12°, дающий при восстановлении Zn-пылью только 85% XIII. Из 0,016 моля II и 0,013 моля JCl (12 час., при ∼20°) получен XV, выход 97%, т. кип. 82—83°, $n^{20}D$ 1,433. Приведены ИК-спектры XIV и УФ-спектр XV. Часть XIII см. РЖХим, 1957, 76985. О. Охлобыстин

36078. Получение ацильных радикалов и их стабильность; некоторые реакции диацилдиимидов. Креймер (The synthesis and stability of acyl radicals; some reactions of diacyl diimides. Cramer Richard), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6215—6219 (англ.)

Синтезированы дипропионилдиимид (I) (желтые кристаллы из CH_2Cl_2, т. пл. от —24 до —25°, т. кип. 25°/1 *мм*) и *бис*-(α-фенилпропионил)-диимид (II) (густая красная жидкость из диоксана) по схеме: $2RCOCl + H_2NNH_2 \rightarrow (RCONH)_2 \xrightarrow{HgCl_2} (RCON)_2Hg \xrightarrow{Br_2(J_2)}$ $RCON{=}NCOR$. I распадается: а) при 140° за 1 час, б) под действием воды, спирта и CH_3COOH, в) при обработке Br_2. I при 80° инициирует полимеризацию стирола, метилметакрилата и акрилонитрила; а II при 100° полимеризует стирол. Полистирол, полученный в присутствии I и II, содержит карбонильные [ацильные радикалы (АР)] и амидные (сополимеризация стирола с инициатором) группы. На основании

своих и литературных данных автор а) указывает на легкость образования АР из олефинов и CO ввиду низкой энергии активации этой р-ции (получение диэтилкетона из этилена и CO при 200° и 1000 *ат*); б) отмечает устойчивость полученных по р-ции отрыва водорода от альдегидов АР и их способность присоединяться по двойным связям (образование гептаноилсукцината из гептальдегида и диэтилмалеата) при т-ре менее 100° без потери CO и в) высказывает соображения, что карбоксилирование органич. соединений CO протекает через стадию образования АР. Л. Романов

36079. **Исследование кремнийорганических свободных радикалов. Кертис, Гилман, Хаммонд** (A study of organosilicon free radicals. Curtice Jay, Gilman Henry, Hammond George S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 17, 4754—4759

Исследованы р-ции $(C_6H_5)_3SiH$ (**I**) и $(C_2H_5)_3SiH$ (**II**), идущие через стадию образования свободного радикала $R_3Si\cdot$. **I** в присутствии небольших кол-в $(C_6H_5COO)_2$ или азо-*бис*-изобутиронитрила окисляется O_2 при 95° с образованием R_3SiOH (выход 44,8%). Р-ция идет, по-видимому, по цепному механизму. При нагревании р-ра **I** и $[(CH_3)_3CO]_2$ в C_6H_5X (X = Cl, Br, F) при 135° получают $(C_6H_5)_3SiX$ (выходы соответственно 36,5, 25 и 5%) и немного *о*- и *n*-$ClC_6H_4C_6H_5$ (при р-ции в C_6H_5Cl). Показано, что скорость р-ции не превышает скорость распада перекиси, что отвергает возможность цепного механизма. Р-ция идет, вероятно, через стадии: $(CH_3)CO\cdot + (C_6H_5)_3SiH \rightarrow (CH_3)_3COH + (C_6H_5)_3Si\cdot$; $(C_6H_5)_3Si\cdot + C_6H_5Cl \rightarrow (C_6H_5)_3SiCl + C_6H_5\cdot$; $C_6H_5\cdot + C_6H_5Cl \rightarrow ClC_6H_4C_6H_5$. Возможно также взаимодействие $R_3Si\cdot$ с продуктами разложения перекиси. Определены константы переноса цепи k для **I** и **II** при полимеризации стирола (Mayo J. R. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1691). Опытные значения k ($k_I = 33{,}4\cdot10^{-4}$, $k_{II} = 2{,}44\cdot10^{-4}$ при 70°) указывают на относительную легкость разрыва связи Si—H в **I**. Величина k оказывается большей, чем в случае соединений углерода. По мнению автора, это связано с тем, что энергия связи Si—H меньше энергии связи C—H. А. Савицкий

36080. **α,α-дифенил-β-пикрилгидразил как источник радикалов. Кирияма, Касабо** (Kiriyama Sigeru, Kasabo Toshiyuki), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1957, **15**, № 10, 510—517 (японск.)

Обзор. Библ. 29 назв. И. Ц.

36081. **Реакция перекиси третичного бутила с ацеталями. Кун, Уэлман** (Reaction of t-butyl peroxide with acetals. Kuhn Lester P., Wellman Carl), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 774—776 (англ.)

Изучен механизм распада *трет*-бутилперекиси (**I**) в 1,1-диэтокси- (**II**) и 1,1-диизопропоксибутанах (**III**). Р-ции проводились в жидкой фазе в атмосфере He при молярных соотношениях **I** : ацеталь = 0,01 : 0,1; продукты разделялись газовой хроматографией и идентифицировались по масс- и ИК-спектрам. Определены следующие продукты распада **I** в **II** (в молях на 1 моль разложившейся **I**): метан 0,32, этан 1,07, бутан 0,09, ацетальдегид (**IV**) 2,86, ацетон (**V**) 0,32, *трет*-C_4H_9OH 1,7, C_3H_7CHO (**VI**) 0,54, $C_2H_5OC_4H_9$-*н* (**VII**) 0,61, *н*-$C_3H_7COOC_2H_5$ (**VIII**) 0,92, 4,5-диэтоксиоктан (**IX**) 0,88. Исходя из полученных данных и хорошей сходимости наблюдаемых выходов с вычисленными, предложен механизм процесса по которому *трет*-бутильные радикалы могут распадаться на **V** и $CH_3\cdot$, а также отрывать водород от **II** с образованием свободных радикалов $C_3H_7\dot{C}(OC_2H_5)_2$ (**X**) и $C_3H_7CH(OC_2H_5)$-$O\dot{C}HCH_3$ (**XI**). Радикал **X**, распадаясь, дает **VIII** и $C_2H_5\cdot$, при распаде радикала **XI** образуется **IV** и новый радикал $C_3H_7CH(OC_2H_5)\cdot$ (**XII**), который может распадаться на **VI** + $C_2H_5\cdot$ или взаимодействовать с **II**, давая **VII** + **XI**, или димеризоваться в **IX**. Радикалы $CH_3\cdot$ и $C_2H_5\cdot$ отрывают водород от **II**, причем получаются **XI** и соответственно метан и этан. Состав продуктов разложения **I** в **III** и механизм их образования аналогичен предыдущему. Ю. Сорокин

36082. **Механизм и практическое значение реакции окисления фурфурола. Шур А. М.**, Уч. зап. Кишиневск. ун-т, 1957, **27**, 19—40

Обзор. Библ. 167 назв.

36083. **Изучение катализаторов. XIV. Каталитическое окисление *n*-цимола при комнатной температуре. Чюреш, Геци, Моргош** (Katalizátoros vizsgálatok. XIV. *p*-cimol ratalitikus oxidációja szobahőmérsékleten. Csűrös Zoltán, Géczy István, Morgós Jenő), Magyar Tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, **7**, № 2, 199—211 (венг.)

См. РЖХим, 1957, 30482.

36084 К. **Химия органических соединений. Изд. 2-е. Ноллер** (Chemistry of organic compounds. 2nd ed. Noller Carl Robert. Philadelphia — London, Saunders, 1957, X, 978 pp., ill., 63 sh.) (англ.)

36085 К. **Современное состояние теории химического строения в органической химии. Доклад Комиссии Отделения химических наук Академии наук СССР. Перев. с русск.** (Stadiul actual al teoriei structurii chimice în chimia ogranică. Ref. Comis. sec. ştiinţe chim. Acad. ştiinţe U. R. S. S. Trad. din limba rusă. Bucureşti, Ed. tehn., 1957, 131 p.) (рум.)

36086 Д. **Теоретико-групповой метод в стереохимии (расчет числа структурных изомеров и стереоизомеров). Владимирская Г. Н.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1957

36087 Д. **Исследование явлений сопряжения в ряду соединений, содержащих циклопропановое кольцо. Сальникова Л. Г.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1957

См. также: Строение органич. соед. 35120, 35121, 35148, 35166—35168, 35170, 35171, 35180. Механизмы и кинетика р-ций **см. раздел** *Кинетика* **и рефераты**: 35495, 35504, 35669, 36138, 36221, 37113, 37229

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Л. А. Хейфиц*

36088. **Реакции органического синтеза. Ода**, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 4, 56—57 (японск.)

Обзор р-ций обмена и присоединения. Автор делит компоненты р-ции на активные и пассивные и на ряде примеров разбирает возможности возникновения связей между ними. Л. Яновская

36089. **Динамика реакции Копа — Кновенагеля. Часть II. Роль уксусной кислоты как ионизирующей среды. Раха** (Cope — Knoevenagel reaction dynamics. Part II. The role of acetic acid as the ionising medium. Raha C. R.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 7, 537—538 (англ.)

В дополнение к предыдущей работе (см. часть I, РЖХим, 1954, 39402) показано, что в р-ции конденсации $CNCH_2COOC_2H_5$ с $CH_3CO(CH)_2COOC_2H_5$ уксусная к-та играет не только роль ионизирующей среды, но и, возможно, участвует в образовании промежуточного комплекса. Г. Кондратьева

36090. **Получение бутадиена из 1,3-бутиленгликоля газофазной дегидратацией. 2. Ли Де Эп, Дю Сын**

Соб, Чосон Минчучуы Инмин Конхвагук Квахаквон хакпо, 1956, № 4, 49—60 (кор.)

Исследовалось влияние катализаторов $CaHPO_4$, $CuHPO_4$ и $FeHPO_4$ на газофазную дегидратацию 1,3-бутиленгликоля. На чистоту и выход бутадиена влияет содержание H_3PO_4. К 4 *кг* $Ca(OH)_2$ добавляют 7 *л* H_3PO_4, получают олефин со степенью чистоты 97%, при этом срок действия катализатора повышается на 10%. Действие катализатора сохраняется длительно при 220°. Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 51822. Ким Су Ен

36091. Синтез бутадиена из спирта-ацетальдегида. Сообщение I. Реакции ацетальдегида на катализаторе окись тантала-силикагель. Сообщение II. Реакции этилового спирта над катализатором окись тантала-силикагель. Иноуэ, Итикава, Фурукава (Inoue Ryozo, Ichikawa Akira, Furukawa Kaoru), Оскака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 2, 55—60; 61—66 (японск.; рез. англ.)

I. Пропускают CH_3CHO (I) над катализатором Ta_2O_5 на силикагеле в условиях получения бутадиена (II) из спирта и I. Из продуктов р-ции выделяют кротоновый альдегид (III) и небольшие кол-ва полиоксанов, CH_3COOH, этилацетата, CO, метана и II. Уменьшение кол-ва CHO-групп в реакционной смеси пропорционально образованию воды, следовательно в катализируемой р-ции образуются непредельные альдегиды. Состав продуктов р-ции соответствует беспорядочной поликонденсации, содержание III отвечает $\alpha = ^1/_3$, из I образуются высшие непредельные альдегиды. Считают, что при получении II из I и спирта последний восстанавливает образующийся III.

II. При пропускании спирта над катализатором Ta_2O_5 на силикагеле при 300—400° в условиях получения II из смеси спирта и I главными продуктами р-ции являются этилен и эфир наряду с I и II. С понижением т-ры р-ции получают больше эфира: кинетич. исследования показывают, что этилен образуется непосредственно из спирта, а не из эфира. Малое оптимальное время контакта при получении II из спирта и I определяется скоростью образования III из I и в основном скоростью восстановления III спиртом. Н. Швецов

36092. Полиацетиленовые соединения. Сообщение XXI. Соединения с двойными связями в средней части молекулы. Больман, Политт (Polyacetylenverbindungen. XXI. Mitteilung. Verbindungen mit mittelständigen Doppelbindungen. Bohlmann Ferdinand, Politt Joachim), Chem. Ber., 1957, 90, № 1, 130—133 (нем.)

0,08 моля терефталевого альдегида в 100 *мл* C_6H_6 прибавляют к р-ру 0,2 моля $CH_3CH(OMgBr)C{\equiv}CMgBr$, кипятят 1 час, разлагают р-ром NH_4Cl, экстрагируют этилацетатом, обрабатывают CH_2Cl_2 и 50%-ным CH_3OH, выделяют 7 *г* смеси изомеров 1,4-$(CH_3CHOHC{\equiv}CCHOH)_2C_6H_4$, из которой действием $SOCl_2$ при 50° и хроматографированием в C_6H_6 выделяют 4 *г* 1,4-$(CH_3CHClC{\equiv}CCHCl)_2C_6H_4$ (I). Р-р I в 20 *мл* абс. эфира прибавляют к суспензии $NaNH_2$ (из 2 *г* Na) в жидком NH_3 и хроматографированием в петр. эфире выделяют 1,4-$(CH_3C{\equiv}CC{\equiv}C)_2C_6H_4$ (II), т. пл. 180° (разл.). Из 3 *г* $(CH_3)_3C(C{\equiv}C)_2CH{=}CHCH_2OH$, полученного перекрестной окислительной димеризацией $(CH_3)_3CC{\equiv}CH$ с $HC{\equiv}CCH{=}CHCH_2OH$, и 0,5 моля PBr_3 получен бромид, который при р-ции с $(C_6H_5)_3P$ дает $(CH_3)_3C(C{\equiv}C)_2CH{=}CHCH_2P(C_6H_5)_3{}^+Br^-$ (III), выход 70%, т. пл. 194° (разл.). Суспензию 4,874 *г* III в 200 *мл* абс. эфира смешивают с 10 *мл* 1,05 *M* эфирного р-ра LiC_4H_9, через 15 мин. добавляют 1,467 *г* $(CH_3)_3C(C{\equiv}C)_2CHO$ в 20 *мл* эфира, перемешивают 30 мин., фильтруют через Al_2O_3, хроматографируют в петр. эфире выделяют $(CH_3)_3C(C{\equiv}C)_2(CH{=}CH)_2(C{\equiv}C)_2C(CH_3)_3$ (IV), выход 0,495 *г*, т. пл. 140—141° (из CH_3OH). Аналогично из 1,95 *г* III с 4 *мл* 1,05 *M* эфирного р-ра LiC_4H_9 и 238 *мг* $CH_3C{\equiv}CCHO$ получают р-р $(CH_3)_3C(C{\equiv}C)_2(CH{=}CH)_2C{\equiv}CH$ (V). Р-р V смешивают с 50 *мл* р-ра $Cu(OOCCH_3)_2$ в пиридине (61 *г* $Cu(OOCCH_3)_2$ в 160 *мл* C_5H_5N и 180 *мл* воды), через 3 дня разбавляют водой, эфиром выделяют 40 *мг* $[(CH_3)_3C(C{\equiv}C)_2(CH{=}CH)_2C{\equiv}C]_2$ (VI), взрывает при 250°. Приведены УФ-спектры II, IV и VI в эфире. Сообщение XX см. РЖХим, 1958, 13403. В. Руденко

36093. α- и β-Аминокетоны и соответствующие вторичные спирты. Блик, Джонсон (α- and β-Amino ketones and corresponding secondary alcohols. Blicke F. F., Johnson W. K.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 7, 440—442 (англ.)

С целью получения фармакологически активных в-в разработан метод получения кетонов $RCO(CH_2)_2NR'R''$ [I; здесь и далее **а** $R' = R'' = CH_3$; **б** $R' = CH_3$, $R'' = C_6H_5CH_2$; **в** $R', R'' = (CH_2)_6$; **г** $R', R'' = (CH_2)_7$], $RCOCH_2NR'R''$ (II) и их четвертичных солей, а также метод получения соответствующих вторичных спиртов $RCH(OH)CH_2CH_2NR'R''$ (III) и $RCH(OH)CH_2NR'R''$ (IV) каталитич. восстановлением I и II. 0,1 моля 3-CH_3O-4-$OHC_6H_3COCH_3$ (V) кипятили 24 часа с 4 *г* параформа и 0,1 моля HCl-соли амина в 200 *мл* абс. спирта; получены хлоргидраты следующих I, где R = 3-CH_3O-4-OHC_6H_3 (выход в % и т. пл. хлоргидрата в °C): **а**, 73, 184; **б**, 90, 188—189; **в**, 60, 166—168; **г**, 46, 163—165. 0,1 моля $C_6H_5COCH_2Cl$ кипятили 4 часа с 0,1 моля $(CH_2)_6NH$ или $(CH_2)_7NH$ и 6 *г* Na_2CO_3 в 100 *мл* абс. спирта, из фильтрата осаждали эфир. р-ром HCl хлоргидраты II, $R = C_6H_5$, $R', R'' = (CH_2)_6$, выход 46%, т. пл. 222—223°, и $R = C_6H_5$, $R', R'' = (CH_2)_6$, выход 47%, т. пл. 241—242°. 0,1 моля из 3,4-$(OH)_2$-$C_6H_3COCH_2Cl$ (VI) и V (24 часа, ~20°) получен хлоргидрат II, R = 3,4-$(OH)_2C_6H_3$, $R', R'' = (CH_2)_6$, выход 47%, т. пл. 241—242°. 0,1 моля $C_6H_5COCH_2Br$ кипятили 4 часа с 0,1 моля $CH_3N(CH_2)_6$ (VII) или $CH_3N(CH_2)_7$ (VIII) в 150 *мл* абс. спирта и осаждали эфиром четвертичные соли II. Другие четвертичные соли II получены р-цией VI и 3,4-$(CH_3O)_3C_6H_5COCH_2Br$ с аминами (приведены соль, выход в %, т. пл. в °C): бромметилат **IIв**, $R = C_6H_5$, 64, 162—163; бромметилат **IIг**, $R = C_6H_5$, 91, 183—185; хлорметилат **IIа**, R = 3,4-$(HO)_2C_6H_4$ (IX), 85, 234—235°; метопикрат **IIв**, R = 3,4-$(HO)_2C_6H_3$, 86, 169—171; бромметилат **IIв**, R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$ (X), 73, 203—204; бромметилат **IIг**, R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$ (XI), 64, 167—168. Гидрированием 10 *г* хлоргидрата **Iа** (или **Iв**) в 50 *мл* CH_3COOH (0,3 *г* PtO_2, начальное давление H_2 ~18 *ат*) получены хлоргидраты III, R = 3-CH_3O-4-OHC_6H_3: **а**, выход 40%, т. пл. 171—172°; **б**, 87%, 148—150°. Также из 0,04 моля **IIв**, $R = C_6H_5$, **IIв**, R = 3,4-$(HO)_2C_6H_5$, и **IIг**, $R = C_6H_5$, в 100 *мл* воды получены хлоргидраты IV (даны IV, R, выход в %, т. пл. в °C): **в**, C_6H_5, 88, 173—174; **в**, 3,4-$(HO)_2C_6H_3$, 86, 161—163; **г**, C_6H_5, 65, 152—153. Гидрированием 0,06 моля IX (или X) в 50 *мл* воды (0,3 *г* PtO) получены четвертичные соли IV (приведены соль, выход в %, т. пл. в °C): хлорметилат **IVа**, R = 3,4-$(HO)_2C_6H_3$, 40, 172—173; бромметилат **IVв**, R = 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 66, 173—174. XI при гидрировании расщепился (выделено 55% метилфенилкарбинола). Добавляют к эфирному р-ру **IVг**, $R = C_6H_5$, небольшой избыток CH_3Br и через неделю получают его бромметилат, выход 45%, т. пл. 167—169°. VII получен 12-часовым нагреванием (~100°) 0,3 моля $(CH_2)_6NH$, 45 *г* CH_2O и 76,5 *г* HCOOH; смесь упарена с 35 *мл* конц. HCl, остаток подщелочен NaOH и экстрагирован эфиром; выход VII 81,5%, т. кип. 137—139°/740 *мм*; VII · HCl, т. пл. 182—183°. Аналогично из 113 *г* $(CH_2)_7NH$ полу-

чено 76,5 % **VIII**, т. кип. 159—161°/734 *мм*; **VIII** · HCl, т. пл. 162—163°. К 166 *г* **V** в 450 *мл* воды добавляют при 100° 360 *мл* р-ра 150 *г* NaOH в 750 *мл* воды, затем 142 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и кипятят 45 мин. и 2 раза добавляют еще по 30 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 60 *мл* щелочи; выход 3,4-диметоксиацетофенона, 86%, т. кип. 158—160/8 *мм*, т. пл. 52—53°. Все полученные в-ва плавятся с разложением.

Г. Крюкова

36094. **Производные ацетилена. 187. Гидратация диацетатов ацетиленовых γ-гликолей. Синтез непредельных α-ацетоксикетонов. III. Назаров И. Н., Мацоян С. Г.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 10, 2629—2635

Диацетаты первичных ацетиленовых гликолей при гидратации образуют в основном диацетаты кетогликолей. Так диацетат бутин-2-диола-1,4 (**I**) в 90%-ной CH_3COOH с $Hg(CH_3COO)_2$ (**II**) образует диацетат 2-кетобутандиола-1,4 (**III**) и ацетат 3-кетобутен-1-ола-4 (**IV**). Вторичный диацетат гексин-3-диола-2,5 (**V**) образует ацетат 4-кетогексен-2-ола-5 (**VI**) и диацетат 3-кетогександиола-2,5 (**VII**). Третичные диацетаты 1,1,4,4-тетраметилбутин-2-диола-1,4 (**VIII**), 2,5-диэтилгексин-3-диол-2,5 (**IX**) и *бис*-(1-оксициклогексил)-ацетилена (**X**) приводят лишь к непредельным ацетоксикетонам: ацетатам 2,5-диметилгексен-2-он-4-ола-5 (**XI**), 3,6-диметилоктен-3-он-5-ола-6 (**XII**) и 1-(1′-ацетоксициклогексил)-2-циклогексаилиден-1-кетоэтану (**XIII**). **VI** и **XI** образуются также при гидратации ацетатов метилвинилэтинилкарбинола (**XIV**) и диметилизопропенилэтинилкарбинола (**XV**). Переэтерификация **IV**, **VI**, **XI** и **XII** CH_3OH с H_2SO_4 приводит соответственно к 3-кето-1-метоксибутанолу-4 (**XVI**), 3-кето-5-метоксигексанолу-2 (**XVII**), 2,5-диметилгексен-2-он-4-олу-5 (**XVIII**) и 3,6-диметилоктен-3-он-5-олу-6 (**XIX**). Смесь 38 *г* **I** (т. кип. 102—104°/3 *мм*, т. пл. 28—30°, $n^{20}D$ 1,4535), 135 *г* 90%-ной CH_3COOH и 6 *г* **II** кипятят 3 часа, при перегонке получают 5,5 *г* **IV**, т. кип. 75—76°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4450, и 22,9 *г* **III**, т. кип. 101—103°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4410; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) **IV**, т. пл. 108—109° (из сп.). При 15-часовом кипячении 15 *г* **III** (или **IV**) с 80 *г* CH_3OH и 2 каплями H_2SO_4 получают 8 *г* **XVI**, т. кип. 56—57°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4365; ДНФГ, т. пл. 228—230°. Кипячение 12 час. смеси 16 *г* **V** (т. кип. 75—79°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,442), 70 *г* 90%-ной CH_3COOH и 5 *г* **II** получают 9,5 *г* **VI**, т. кип. 55—57°/2 *мм*, 93—95°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4465, d_4^{20} 1,0199; ДНФГ, т. пл. 125—127° (из сп.-этилацетата), и 1,7 *г* **VII**, т. кип. 90—92°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4375, d_4^{20} 1,0876. **VI** получают при перегонке **VII** с CH_3COONa, а также при гидратации **XIV** (т. кип. 64—65°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4620) в CH_3COOH с **II** или $HgSO_4$. При гидрировании 5 *г* **VI** в спирте над PtO_2 получено 4,5 *г* ацетата метилбутирилкарбинола, т. кип. 82—84°/11,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4205, d_4^{20} 0,9825, из 3 *г* которого кипячением 1 час с р-ром 0,9 *г* NaOH в 15 *г* 90%-ного спирта получают 2,1 *г* метилбутирилкарбинола, т. кип. 60—61°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4245, d_4^{20} 0,9443; семикарбазон (СК), т. пл. 182—183° (из сп.). 13 *г* **VI** кипятят 14 час. с 75 *г* CH_3OH и 2 каплями H_2SO_4, получают 8,5 *г* **XVII**, т. кип. 48—50°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4335, d_4^{20} 1,0078. Кипячение 22 часа 55 *г* **VIII** (т. кип. 84—86°/4 *мм*, 103—105°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4450), 150 *г* 90%-ной CH_3COOH и 15 *г* **II** приводит к 34 *г* **XI**, т. кип. 90—92°/7 *мм*, 97—98°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4610, d_4^{20} 0,9915; ДНФГ, т. пл. 105—107° (из сп.-этилацетата). **XI** получен также при перемешивании (40—65°, 7 час.) **XV** (т. кип. 70—71°/9,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4578) с CH_3COOH и **II**. При гидрировании **XI** с PtO_2 в спирте получают ацетат 2,5-диметилгексанол-2-она-3, т. кип. 85—87°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4295, d_4^{20} 0,9524, который омылен NaOH в спирте в 2,5-диметилгексанол-2-он-3, т. кип. 65—66°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4275; СК, т. пл. 143—145°. Кипячение 15 *г* **XI** (10 час.) в р-ре 0,3 *г* KOH в 75 *г* CH_3OH приводит к **XVIII** (9,8 *г*), т. кип. 74—75°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4650, d_4^{20} 0,9461. При окислении **XVIII** водн. $KMnO_4$ получают ацетон и ацетат α-оксиизомасляной к-ты, т. кип. 101—104°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4290, омыленный спирт. NaOH в α-оксиизомасляную к-ту, т. пл. 79—80° (из бзл.). Гидратация 65 *г* **IX** (т. кип. 114—121°/10 *мм*) кипячением 25 час. приводит к 43 *г* **XII**, т. кип. 80—82°/1 *мм*, 115—118°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4635, d_4^{20} 0,9741; ДНФГ, т. пл. 130—132° (из сп.-этилацетата). Кипячение 10 час. 35 *г* **XII** с р-ром 3 *г* KOH в 135 *г* CH_3OH получают 19,5 *г* **XIX**, т. кип. 94—96°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4640, d_4^{20} 0,9281. Смесь 28 *г* **X** (т. кип. 140—145°/2 *мм*, т. пл. 45—46°, $n^{20}D$ 1,4965), 100 *г* 90%-ной CH_3COOH и 8 *г* **II** кипятят 30 час., выход **XIII** 19 *г*, т. кип. 129—131°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5215; ДНФГ, т. пл. 127—129° (из этилацетата). Сообщение 186 см. РЖХим, 1958, 25068.

И. Котляревский

36095. **Исследования в области полиметиленовых циклов. XXIX. О реакциях и продуктах взаимодействия циклических алифатических и жирноароматических 1,3-дикетонов с гидразином и замещенными гидразинами. Домнин Н. А., Ван Сюй-кунь, Черкасова В. А.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 9, 2415—2417

Проведено сравнительное исследование р-ции ацетилацетона (**I**) и дибензоилметана (**II**) с NH_2NH_2 и замещ. гидразинами. **I** во всех случаях способен образовывать моно- и дигидразоны, а р-ция **II** с замещ. гидразинами дает только моногидразоны, что авторы связывают с наличием пространственных затруднений. Монодиметилгидразон **II** (**III**) при нагревании с NH_2NH_2 образует 3,5-дифенилпиразол, т. пл. 199—200°. Получены: диацетгидразон **I**, т. пл. 124—126°; дисемикарбазон **I**, т. пл. 234°; **III** (т-ра р-ции 150°, 2 часа), т. пл. 112—113°; моноацетгидразон **II** (т-ра р-ции 100°, в $CHCl_3$), т. пл. 125—126°; моно-2,4-динитрофенилгидразон **II**, т. пл. 149—150°. Сообщение XXVIII см. РЖХим, 1958, 21495.

Г. Кондратьева

36096. **Новый метод получения карбоновых кислот с длинной цепью. XIII. Получение карбоновых кислот, разветвленных в β-положении. Штеттер, Мейзель** (Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren. XIII. Herstellung β-verzweigter Carbonsäuren. Stetter Hermann, Meisel Hans), Chem. Ber., 1957, **90**, № 12, 2928—2932 (нем.)

В развитие ранее опубликованных работ (РЖХим, 1956, 57939) методом восстановительного расщепления С-алкилированных производных димедона получен ряд к-т, содержащих в β-положении CH_3-, C_6H_5- и COOH-группу: $R'CHCOCH_2CHRCH_2CO$ (**I**—**XI**) → → $R'CH_2CH_2CH_2CH(R)CH_2COOH$ (**XII**—**XXII**), где **I**, **XII** $R = CH_3$, $R' = H$; **II**, **XIII** $R = CH_3$, $R' = CH_3$; **III**, **XIV** $R = CH_3$, $R' = CH_2C_6H_5$; **IV**, **XV** $R = CH_3$, $R' = CH_2COOC_2H_5$ (или CH_2COOH); **V**, **XVI** $R = C_6H_5$, $R' = H$; **VI**, **XVII** $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$; **VII**, **XVIII** $R = C_6H_5$, $R' = CH_2C_6H_5$; **VIII**, **XIX** $R = C_6H_5$, $R' = CH_2COOC_2H_5$ (или CH_2COOH); **IX**, **XX** $R = COOH$, $R' = H$; **X**, **XXI** $R = COOH$, $R' = CH_3$; **XI**, **XXII** $R = COOH$, $R' = CH_2CH{=}CH_2$. 0,1 моля **I** в 22 *мл* 20%-ного р-ра KOH в водн. CH_3OH ($CH_3OH : H_2O = 2:1$) и 0,1 моля CH_3J нагревают 3 часа, отгоняют р-ритель, прибавляют 200 *мл* 3%-ного р-ра NaOH, экстрагируют эфиром, удаляют остатки эфира воздухом, подкисляют 4 н. HCl до pH 4, получают **II**, выход 90,7%, т. пл. 175,5° (из этилацетата). Из **I** и $C_6H_5CH_2Cl$ с добавкой 1 *г* KJ аналогично получают **III**, выход 75%, т. пл. 137° (из этилацетата + петр. эф., 3 : 1). К р-ру 0,1 моля K в 50 *мл* абс. спирта (в атмосфере N_2) прибавляют 0,1 моля **I** и 0,11 моля

$CH_2BrCOOC_2H_5$, нагревают 45 мин., фильтруют, обрабатывают как при получении **II**, продукт сушат над P_2O_5 и экстрагируют эфиром от **I**, получают **IV**, выход 29,7%, т. пл. 94° (из воды). При метилировании **V** (см. Desai R. D., J. Chem. Soc., 1932, 1079) и аналогичной обработке получают **VI**, выход 53,9%, т. пл. 214°. Аналогично **III** получают **VII**, выход 62%, т. пл. 172,5° (т-ра превращения 160°). По описанному ранее методу (РЖХим, 1955, 21132), применяя C_2H_5OK вместо $NaOC_2H_5$, получен **VIII**, выход 34%. Р-р 0,1 моля **IX** в 44 *мл* 20%-ного KOH и 0,1 моля CH_3J нагревают 8 час., прибавляют 100 *мл* 6%-ного р-ра NaOH, экстрагируют эфиром, подкисляют 6 н. HCl до pH 2, вымораживают, сушат над P_2O_5 в вакууме, экстрагируют эфиром, остаток кристаллизуют из воды, получают **X**, выход 38%, т. пл. 229°. Смесь 0,1 моля **IX** в 44 *мл* 20%-ного р-ра KOH, 13 *г* $CH_2{=}CHCH_2Br$ и 0,3 *г* порошка Cu перемешивают 5 час. при 20°, выделяют **XI**, выход 51,8%, т. пл. 169° (из этилацетата + лигр.). Растворяют 20 *г* порошка NaOH в 150 *мл* диэтиленгликоля, прибавляют 0,1 моля **I—XI** и 12,5 *мл* 85%-ного $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ и абс. CH_3OH, кипятят при 125° 30 час., отгоняют CH_3OH, воду и $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ (до 195°), кипятят 10 час., охлаждают, прибавляют 100 *мл* воды, подкисляют 6 н. HCl, экстрагируют эфиром, сушат над P_2O_5. Получены к-ты (перечисляются дикетон, к-та, выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): **I, XII**, 61, 86—87/3; **II, XIII**, 58, 98/4; **III, XIV**, 66,4, 196—197/6; **IV, XV** (к-та), 73, 83 (из CCl_4); **V, XVI** 65,6, 149/6; **VI, XVII**, 75,7, 138—139/2; **VII, XVIII**, 67,6, 82 (из 60%-ного CH_3OH); **VIII, XIX** (к-та), 71, 86,5 (из бзл.); **IX, XX**, 75, 94 (из бзл.); **X, XXI**, 74,4, 82 (из воды); **XI, XXII**, 68, 74—75 (из C_6H_5Cl + лигр., 1 : 1). Действием $SOCl_2$ на **XII** и **XVI** и последующим действием р-ра NH_4OH получен амид **XII**, выход 81%, т. пл. 97° (из бзл.+ петр. эф.), и амид **XVI**, выход 70,6%, т. пл. 86° (из эф.+ петр. эф.). Конденсацией **I** с CH_2O в спирте получен тетракетон (**XXIII**), выход 75%, восстановительное расщепление которого приводит к некристаллизующейся к-те (**XXIV**), выход 82%; диметиловый эфир **XXIV**, выход 50%, т. кип. 132—133°/3 *мм*. Аналогично конденсацией **V** с CH_2O получен дифенилтетракетон (**XXV**), выход 79%, из которого получена к-та (**XXVI**), выход 70,7%, т. пл. 97° (из бзл.): COCH₂CH— RCOCHCH₂CHCOCH₂CHRCH₂CO **XXIII**, **XXV** → HOOC-$CH_2CHR(CH_2)_7CHRCH_2COOH$ **XXIV, XXVI**, где **XXIII, XXIV** R = CH_3, **XXV, XXVI** R = C_6H_5. Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 57941. В. Руденко

36097. Конфигурация α- и β-элеостеариновой кислоты. Альдер, Кут (Die Konfiguration der α- und β-Eläostearinsäure. Alder Kurt, Kuth Robert), Liebigs Ann. Chem., 1957, **609**, № 1-3, 19—39 (нем.)

Изучено пространственное строение α- (**Ia**) и β-элеостеариновой (октадекатриен-9,11,13-овой) к-ты (**Iб**) и октадекадиен-9,11-овой к-ты (**II**) (к-та Мангольда) (Mangold C., Monatsh. Chem., 1894, **15**, 307). Одновременно изучены р-ции диенового синтеза **Ia, Iб** и **II** с малеиновым ангидридом (**III**), **II** с α-нафтохиноном (**IV**) и *n*-бензохиноном (**V**). **II** имеет *транс-транс*-конфигурацию, так как получена из рицинэлаидиновой к-ты (**VI**), имеющей *транс*-конфигурацию, неспособна к стерич. превращениям и легко участвует в р-циях диенового синтеза. При взаимодействии **II** с **III** образуется ангидрид 3-*н*-гексил-6-карбоксигептилтетрагидрофталевой к-ты (**VIIa**); изомерные **VIIa** к-ты (**VIIб**) и (**VIIв**) получаются при гидролизе аддукта **II** с хлорангидридом фумаровой к-ты (**VIII**). Термич. превращение трех стереоизомерных форм **VII** дает четвертую форму — (**VIIг**). В таких же стереоизомерных формах существует продукт гидрирования **VII** (**IX**). Аддукт **Iб** с **III** (**X**) имеет две стереоизомерные формы (**Xa**) и (**Xб**). При окислении сырого аддукта **X** (смесь **Xa** и **Xб**) получают валериановую и азелаиновую (**XII**) к-ты; **XII** также образуется при окислении аддукта **Ia** с **III** (**XIII**). Исчерпывающее гидрирование **Xa** дает **IXa**, а гидрирование **Xб** и **XIII** дает ангидрид 3-*н*-бутил-6-карбоксинонилгексагидрофталевой к-ты (**XIV**), т. е. **Xб** и **XIII** отличаются друг от друга только положением нециклич. двойной связи. На основании эксперим. данных и идентичности ИК-спектров гидрированного сырого аддукта **X** и смеси равных кол-в **XIV** и **IXa** авторы считают, что **Ia** имеет конфигурацию $C_{9/10}$-*цис*-$C_{11/12}$-*транс*-$C_{13/14}$-*транс*, **Iб** $C_{9/10}$-*транс*-$C_{11/12}$-*транс*-$C_{13/14}$-*транс*. Омыляют 500 *г* касторового масла в 375 *мл* CH_3OH встряхиванием с р-ром 110 *г* KOH в 110 *мл* воды, добавляют разб. HCl, сырую рицинолевую к-ту (**XV**) превращают в **VI** (см. ссылку выше), при дегидратации **VI** получают **II**, выход 22—30%, т. пл. 54—55° (из CH_3OH). Из 2,8 *г* **II** и 1 *г* **III** в C_6H_6 получают **VIIa**, выход 2,8 *г*, т. пл. 94° (из эф.-петр. эф.). При действии эфирного р-ра CH_2N_2 на **VIIa** получают метиловый эфир **VIIa** (**XVI**), т. пл. 75°, при обработке 8 *г* **VIIa** 20 *мл* $(CH_3O)_2SO_2$ в CH_3OH образуется триметиловый эфир, т. кип. 146—147°/0,005 *мм*, 290°/12 *мм*. Дибромид **VIIa** (из **VIIa** и Br_2 в $CHCl_3$), выход ~100%, т. пл. 131° (из этилацетата (**XVII**)-лигр.). Смешивают 16 *г* **II** и 9 *г* **VIII**, по окончании бурной р-ции нагревают (~100°, 3 часа), через 12 час. **VIII** отгоняют в вакууме, медленно разлагают, прибавляя к смеси 80 *мл* воды и 80 *мл* $(CH_3)_2CO$, выделяют смесь кристаллов, т. пл. 62—109° (из CH_3CN); при фракционированной кристаллизации (из бзл.-**XVII**) изомеров, отобранных механически, получают **VIIб**, иглы, т. пл. 116—117°; **VIIв**, пластинки, т. пл. 88—89°. Смесь **VIIб** и **VIIв** нагревают (230—240°, 4 часа), экстрагируют эфиром, обесцвечивают, осаждают петр. эфиром **VIIг**, выход 87%, т. пл. 85°. При нагревании **VIIa** в аналогичных условиях выход **VIIг** 72—74%. 2,55 *г* **VIIa** в 50 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют над PtO_2, получают **IXa**, т. пл. 79—80° (из эф.-петр. эф.); при гидрировании **XVI** получают метиловый эфир **IXa** (**XVIII**), т. пл. 49°. **VIIб** и **VIIв** гидрируют в лед. CH_3COOH над Pd/C; **IXб**, т. пл. 144° (из эф.-петр. эф.), **IXв**, т. пл. 119—121° (из эф.-петр. эф.). Из **IXa, IXб** и **IXв** термич. перегруппировкой получают **IXг**, т. пл. 60—61°. 1 *г* **IXa** нагревают с 20 *мл* дымящей HCl к-ты (180°, 6 час.), получают смесь **IXб** и **IXв**. 1,15 *г* **VIIa** и 0,22 *г* серного цвета нагревают (210—230°, 1 час.; 260°, 15 мин.), выход ангидрида 3-*н*-гексил-6-карбоксигептилфталевой к-ты (**XIX**), 35—40%, т. пл. 116—118° (эф.-петр. эф.). Аналогично дегидрируются **VIIб** и **VIIв**. 2 *г* **XVI** и 0,6 *г* Pd/C нагревают (220—240°, 1,5 часа) в атмосфере N_2, экстрагируют **XVII**. Выход ангидрида 3-*н*-гексил-6-карбометоксигептилфталевой к-ты 94%, т. пл. 47—48°. 1 *г* **XIX** нагревают (140°, 7—8 час.) с 4 *мл* конц. HNO_3 (*d* 1,4) в бомбе, образующуюся меллофановую к-ту (**XX**) этерифицируют р-ром CH_2N_2 в эфире, т. пл. тетраметилового эфира **XX** 133—135° (из CH_3OH). 9 *г* **II**, 5,3 *г* **IV** и 20 *мл* абс. спирта нагревают (110—115°, 2 дня), моют спиртом, получают 1- *н*- гексил-4- карбоксигептилтетрагидроантрахинон (**XXI**). Р-р **XXI** в CH_3OH смешивают с избытком 15%-ного спирт. р-ра NaOH, пропускают ток воздуха, выделившуюся Na-соль подкисляют разб. HCl, выход 1-гексил-4-карбоксигептилантрахинона (**XXII**) ~100%, т. пл. 98° (из эф.); метиловый эфир, т. пл.

55—56° (из эф.). 1 *г* **XXII** окисляют 50 *мл* HNO_3 (*d* 1,1), аналогично **XIX**, получают антрахинон-1,4-дикарбоновую к-ту, т. пл. 230°; диметиловый эфир (**XXIII**), т. пл. 176°. Восстановление 5 *г* **XXII** Zn-пылью в аммиачном р-ре дает 3,6 *г* 1-гексил-4-карбоксигептилантрацен, т. пл. 80—81° (из эф.-петр. эф.). 8 *г* **IV**, 12 *г* *транс-транс*-1,4-диметилбутадиена (**XXIV**) и 30 *мл* спирта кипятят 3 часа, получают некристаллизующийся аддукт, добавляют CH_3OH и прибавляют спирт. щелочь, пропускают ток воздуха, выход 1,4-диметил-1,4-дигидроантрахинона (**XXV**) 13 *г*, т. пл. 124—125°. Через кипящий р-р 8 *г* **XXV** и 10 *г* NaOH в 70 *мл* этиленгликоля пропускают ток воздуха, разбавляют водой, подкисляют HCl (к-той), получают 1,4-диметилантрахинон (**XXVI**), т. пл. 141—142 (из сп.); 1,4-диметилантрацен, т. пл. 75° (из CH_3OH). 4 *г* **XXVI** окисляют 50 *мл* HNO_3 (*d* 1,1) аналогично **XIX**, при обработке продукта р-ции CH_2N_2 получают **XXIII.** 2 моля **II,** 1 моль **V** и 40 *мл* спирта нагревают (100—105°, 2 дня), получают некристаллизующуюся смесь аддуктов. К 11 *г* этой смеси в 100 *мл* спирта добавляют в атмосфере N_2 15%-ный спирт. р-р KOH, осадок отсасывают, кипятят с CH_3OH и фильтруют (~ 8 раз), остаток перекристаллизовывают из лед. CH_3COOH, выделяют А-изомер *бис*-аддукта (**XXVII**), т. пл. 193° (из XVII). Из фильтрата выделяют Б-изомер (**XXVIII**), т. пл. 132°. 5 *г* **XXVII**, CH_3OH и 1 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 8 час., отсасывают диметиловый эфир **XXVII,** т. пл. 118—119° (из сп.). **XXVII** окисляют аналогично **XXV**, получают 1,5(8?)-ди-*н*-гексил-4,8(5?)-дикарбоксигептилантрахинон (**XXIX**), выход 40%, т. пл. 138° (из лед. CH_3COOH). Аналогично из **XXVIII** получают изомер **XXIX**, т. пл. 106°. 0,5 *г* **XXVII** или **XXVIII** окисляют аналогично **XIX** HNO_3 (*d* 1,1), выделяют антрахинонтетракарбоновую-1,4,5,8 к-ту (**XXX**), т. пл. >360°, тетраметиловый эфир (**XXXI**), т. пл. 224°. К 40 *мл* **XXIV** прибавляют 20 *г* **V** в 100 *мл* эфира, оставляют (~20°, 8 дней), выход моноаддукта (**XXXII**) 70%, т. пл. 60° (из эф.-петр. эф.). 3 *г* **XXXII** растворяют в 8 *мл* **XXV,** кипятят 14 час., отгоняют **XXV**, растворяют в 50 *мл* спирта, добавляют 15%-ный спирт. р-р KOH, получают *бис*-аддукт (*транс-транс*) (**XXXIII**), т. пл. 254°. 4 *г* **XXXIII** окисляют аналогично **XXV,** выход 1,4,5,8-тетраметилантрахинона (**XXXIV**) 90%, т. пл. 238—239° (из лед. CH_3COOH). 2 *г* **XXXIV** окисляют аналогично **XIX** HNO_3 (*d* 1,1), получают **XXX; XXXI**, т. пл. 224°. **Ia** из китайского древесного масла получают аналогично **XV**, т. пл. 47° (из CH_3OH). В р-р **Ia** в CH_3OH добавляют J_2, облучают УФ-светом (3 часа), выход **Iб** ~100%, т. пл. 71° (из CH_3OH). Из **Ia** и **III** в C_6H_6 (кипячение 7 час.) получают **XIII,** выход 80—90%, т. пл. 64°; при гидрировании **XIII** над Pt/C получают **XIV**, т. пл. 76—77° (из **XVII**). Из **Iб** и **III** в C_6H_6 (кипячение 4 часа) получают сырой **X,** выход >85%, т. пл. 75—78° (из эф.-петр. эф.). 160 *г* **X** растворяют в ~200 *мл* **XVII,** после 8—10 перекристаллизаций получают 0,5 *г* **Xa**, т. пл. 86—87°. Смесь **Xa** и **Xб** гидрируют аналогично **XIII,** отсасывают кристаллы, т. пл. 58—64°, перекристаллизовывают из эф.-петр. эф., т. пл. 74—76°, этерифицируют CH_2N_2, получают **XVIII.** При гидрировании **Xa** получают **IXa,** т. пл. 80°. Озонируют **XIII** в **XVII,** получают **XII,** т. пл. 107° (из воды). 75 *г* **X** озонируют порциями по 15 *г*, продукты р-ции этерифицируют CH_3OH в присутствии H_2SO_4, выход метилового эфира валериановой к-ты 8 *г*, т. кип. 127—128°/760 *мм* (анилид, т. пл. 60°), диметилового эфира **XII** — 15 *г*, т. кип. 139—140°/8 *мм*. **XIII** смешивают с порошком S, нагревают до 210—260°, кипятят с CH_3CN, охлаждают, выделившийся продукт обрабатывают разб. HNO_3, получают 3-бутил-6-карбоксинонилфталевый ангидрид (**XXXV**), т. пл. 107° (из CH_3COOH-лигр.). К нагретому р-ру 15 *г* **XIII** в 80 *мл* ксилола прибавляют 10 *мл* горячего р-ра 1 *г* J_2 в 20 *мл* ксилола, нагревают до кипения, получают **XXXV. Фракцию X,** обогащенную **Xa** (т. пл. 80—82°), этерифицируют действием CH_2N_2,

Ia R′ = H, R″ = $(CH_2)_7COOH$; **Iб** R′ = $(CH_2)_7COOH$, R″ = H; **VIIa** или **IXa** R = $(CH_2)_7COOH$, R′ = C_6H_{13}, R″ = R‴ = H; **VIIб** или **IXб** R = $(CH_2)_7COOH$, R′ = C_6H_{13}; **VIIв** или **IXв** R = C_6H_{13}, R′ = $(CH_2)_7COOH$; **VIIг** или **IXг** R = R′ = H; R″ = $(CH_2)_7$ = COOH, R‴ = C_6H_{13} **Xa** R = $(CH_2)_7COOH$, R′ = C_4H_9; **Xб** R = C_4H_9; = R′ = $(CH_2)_7COOH$

получают метиловый эфир **X** (**XXXVI**), т. пл. 61° (из эф.). 3,9 *г* **XXXVI** дегидрируют над Pd, экстрагируют CH_3OH, омыляют KOH, выход **XIX** 40%. 15 *г* **X** (т. пл. 80—82°) дегидрируют действием J_2 в ксилоле (180°, 14 час.), получают **XIX.** 1 *г* **XXXV** окисляют конц. HNO_3 (Freund M., Fleischer K., Liebigs Ann. Chem., 1916, **411,** 14), этерифицируют CH_2N_2, получают тетраметиловый эфир **XX.** Приведены ИК-спектры **IXa, XIV,** сырого **X,** смеси равных кол-в **IXa** и **XIV.** И. Мильштейн

36098. Изучение стереохимии оксикислот. Сообщение VI. Конфигурация α-оксиглутаровой кислоты и лейциновой кислоты. Цудзуки, Мори, Вакабаяси, Цутибути (Tsuzuki Yojiro, Mori Nobuo, Wakabayashi Satoru, Tutibuti Akira), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 764—766 (японск.)

Из глутаминовой к-ты (**I**) действием HNO_2 получают α-оксиглутаровую к-ту (**II**). Диэтиловый эфир **II** с CH_3J и Ag_2O дает диэтиловый эфир α-метоксиглутаровой к-ты (**III**). Аналогично из лейцина (**IV**) получают лейциновую к-ту (**V**), ее этиловый эфир и этиловый эфир метиллейциновой к-ты (**VI**). Определяют величины $[\alpha]^{+}D$ при 20, 30 и 50° для K- и Na-солей **II,** ее диэтилового эфира и **III,** а также $[\alpha]^{+}D$ при 15, 20, 30 и 50° Na-соли **V**, этилового эфира **V** в спирте и C_6H_6, **VI** в тех же р-рителях. Обсуждают влияние OH- и COOH-групп на характер оптич. деятельности в-в. К р-ру 50 *г* **I** в 37%-ной H_2SO_4 при —7° добавляют 62 *г* $NaNO_2$ и перемешивают 30 час. при 40°, получают **II**, т. кип. 140—150°/13 *мм*. **II** превращают в диэтиловый эфир, выход 11,4 *г*, т. кип. 125°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4398, d_4^{20} 1,1118, $[\alpha]^{20}D$ —4,12°. 11 *г* диэтилового эфира **II** нагревают с 25 *г* CH_3J и 20 *г* Ag_2O (1 час., 50°), получают 8,5 *г* **III**, т. кип. 153°/33 *мм*, $n^{20}D$ 1,4294, d_4^{20} 1,0643, $[\alpha]^{17}D$ —47,34°. Из 23 *г* **IV** в 150 *мл* 20%-ной H_2SO_4 и 20 *г* $NaNO_2$ (5—10°, 1 час) получают после этерификации 10,5 *г* этилового эфира **V**, т. кип. 76,5°/9 *мм*, $n^{19,5}D$ 1,4250, d_4^{20} 0,9695, $[\alpha]^{20}D$ —10,58°. Из 4,5 *г* этилового эфира **V** получают 3 *г* **VI**, т. кип. 103—104°/52,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4156, d_4^{20} 0,9370, $[\alpha]^{20}D$ —58,97°. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 23911. Н. Швецов

36099. Активирование алкоголиза диазометаном. Виланд, Ротхаупт (Aktivierung von Alkoholysen mit Diazomethan. Wieland Theodor, Rothhaupt R. Karl), Chem. Ber., 1956, 89, № 5, 1176—1183 (нем.)

При алкоголизе лактона $C_6H_5NHC(CH_3)CH{=}C(COO-$

$CH_3)OCO$ (I) CH_3OH (II), этанолом (III), изопропанолом (IV), *н*-пропанолом (V) и *н*-бутанолом (VI) в присутствии CH_2N_2 (VII) происходит открытие кольца с образованием соответствующих $C_6H_5NHC(CH_3)(COOR)CH_2COCOOCH_3$ (VIII). С V и VI происходит, кроме того, присоединение группы CH_2 по двойной связи и образуются эфиры $C_6H_5NHC(CH_3)(COOR)CH-CH_2CH(OH)COOCH_3$ (IX). γ-Метилкротонолактон (X) реагирует аналогично только с II и III. В присутствии VII значительно ускоряется алкоголиз О-ацетилацетоуксусного эфира II, III и VI с образованием $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и ацетата II, III или VI. Этанолиз ангидрида бензойной к-ты также ускоряется VII. Авторы полагают, что при р-ции переэтерификации $RC(=O)OR' + O-R'' \rightleftarrows RC(O-)(OR')OR''(A) \rightleftarrows RC(=O)OR'' + O-R'$ промежуточным комплексом является не анион А, а аддукт А с протоном, причем VII облегчает переход протона от О к OR′, необходимый для образования конечных продуктов из такого комплекса. Р-ры 0,5 *г* I в 20 *см*^{3} абс. II, III, IV, V или VI смешаны каждый с 30 *см*^{3} 0,5 *М* эфирного р-ра VII и оставлены на 1 час при 20°. Р-ритель отогнан и получены соответствующие диэфиры VIII (даны R, т. пл. в °C): CH_3, 173; C_2H_5, 182; $(CH_3)_2CH$, 185; IX, R = *н*-C_3H_7, 164,5; *н*-C_4H_9, 125—126. Выход ~ 65%. Смесь 5,5 *г* X, 50 *мл* II и 120 *мл* 0,5 *М* эфирного р-ра VII оставлена на 10 дней при 0°, получено 4,1 *г* $CH_3CO(CH_2)_2COOCH_3$. Аналогично из X и III получен $CH_3CO(CH_2)_2COOC_2H_5$. Кипячением $CH_3CO(CH_2)_2COOH$ с V и VI и небольшим кол-вом H_2SO_4 (6 час.) получены $CH_3CO(CH_2)_2COOR$, где R = *н*-C_3H_7, т. кип. 108°/13 *мм*; семикарбазон (СК), т. пл. 120,5°; динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 58°; R = *н*-C_4H_9, т. кип. 121°/13 *мм*; СК, т. пл. 104°; ДНФГ, т. пл. 50°. М. Терпугова

36100. Гидроксилирование ненасыщенных соединений. IV. Диоксивалеролактоны. Сасаки (Sasaki Shin-ichi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 10, 1464—1466 (японск.)

Окислением β-ангеликолактона посредством $KMnO_4$ получен ранее известный диоксивалеролактон (I), которому Лукеш (РЖХим, 1957, 34470) придавал *рибо*-конфигурацию. При обработке NH_3 в сухом эфирном р-ре (охлаждение льдом) I дает амид, т. пл. 107—108° (из сп.). Окислением 25 *г* 2-оксипентен-3-овой к-ты (по ИК-спектру Са-соли имеет *транс*-конфигурацию) медленным внесением в смесь 25 *мл* 30%-ной H_2O_2, 100 *мл* лед. CH_3COOH и 1 *мл* H_2SO_4 с последующим нагреванием (40°, 40 час.) получен изомерный сиропообразный диоксивалеролактон (II), при обработке которого в эфире посредством NH_3 получен амид (III), выход 49,8%, т. пл. 164°. При кипячении 15 *г* III с 60 *мл* 4 н. H_2SO_4 3 часа образуется кристаллич. II, выход 80%, т. пл. 91° (из метилэтилкетона и этилацетата); фенилгидразид, т. пл. 160—161° (из этилацетата). Смесь 5 *г* *эритро*-метилглицеринового альдегида, 30 *мл* эфира, 10 *мл* HCN и 5 капель 20%-ного NaOH оставляют на 7 дней при обычной т-ре, упаривают при 50—60°, остаток кипятят час с 35 *мл* 2 н. H_2SO_4, упаривают до 5 *мл*, кипятят 2 часа с этилацетатом, после отгонки р-рителя получают III, выход 21%. На основании магнитных и ИК-спектров I и II образования мезовинной и соответственно L-винной к-т при окислении I и II HNO_3 (*d* 1,21) при 50—55°, 2 часа (в случае I) или 55—65°, 24 часа (в случае II), а также результатов окисления HJO_4, I и II являются γ-лактонами, причем I принадлежит *рибо*-конфигурация, а II — *арабо*-конфигурация. Сообщ. III см. РЖХим, 1958, 14340. Л. Я.

36101. Реакции ди-α-ангеликолактона и его реакции поликонденсации. Ивакура, Нагакубо, Хаяси (Reactions of di-α-angelicalactone and its polyaddition reactions. Iwakura Yoshio, Nagakubo Kuniharu, Hayashi Katsumi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 746—754 (японск.)

500 *г* α-ангеликолактона (I) в равном объеме CS_2 бромируют при 5° 800 *г* Br_2, разгонкой выделяют 600—650 *г* дибромида, т. кип. 80—95°/50—15 *мм*, который при стоянии в течение 10 дней дает анемонин (II), выход 17—18%, т. пл. 144—145° (из сп.); при восстановлении 30 *г* II в CH_3OH, подкисленном CH_3COOH посредством 1 *кг* 3%-ной амальгамы Na, получают ди-α-ангеликолактон (III), выход 67—80%, т. пл. 170—171° (из $C_6H_4Cl_2$). Строение III подтверждено тем, что при озонолизе образуются янтарная и малоновая к-ты, а при бромировании в CS_2 тетрабромид III, выход 75%, т. пл. 126—127° (из хлф.). По своей реакционноспособности III близок к I: при нагревании 0,5 *г* III до 100° с 1 *г* анилина в 3 *мл* спирта в течение 30 мин. образуется дианилид γγ′-дикетосебациновой к-ты (IV, к-та), т. пл. 188—189° (из сп.); в тех же условиях из III и *н*-бутиламина (V) получен ди-*н*-бутиламид IV, выход 59%, т. пл. 172—173° (из сп.-воды, 1 : 1); из III и *н*-ундециламина получен ди-*н*-ундециламид IV, т. пл. 161—162,5° (из сп.). При кипячении 0,5 *г* III с 4 *мл* метанола в присутствии 1 капли конц. H_2SO_4 в течение 20 мин. образуется диметиловый эфир IV, выход 81%, т. пл. 94—94,5° (из метанола); в тех же условиях со спиртом получен диэтиловый эфир IV, выход теоретич., т. пл. 44,5—45,5° (из петр. эф.). При нагревании (несколько минут) 0,5 *г* III с 0,5 *мл* 85%-ного гидразингидрата и 3 *мл* спирта с последующим стоянием в течение нескольких дней при 20° образуется 0,55 *г* *бис*-(3-метиленпиридазинона-6), т. пл. 268 (разл.; из сп.). При нагревании 4 часа до 100° 2,3 *г* III с 25 *мл* $C_6H_4Cl_2$ в присутствии 10 капель триэтиламина проходит изомеризация III и получают ди-β-ангеликолактон (VI), выход 91%, т. пл. 135—136° (из воды). Строение VI подтверждено сравнением его ИК-спектра с ИК-спектрами I, II, III и β-ангеликолактона. При конденсации 0,5 *г* III в 5 *мл* спирта с 1,5 *г* бензальдегида в присутствии нескольких капель анилина (кипячение 1 час) образуется дибензилиденовое производное IV, т. пл. 165—165,5° (из сп.), в тех же условиях VI не дает бензилиденового производного. Конденсация III с гексаметилендиамином (*м*-крезол, 140°, несколько минут), тетраметилендиамином (анилин, 80°, 15 мин.) или октаметилентетрамином ($C_6H_4Cl_2$, нагревание несколько минут) приводит к образованию полимеров (ПО), выход соответственно 77,2, 82 и 73%, строения *А*. ПО нерастворимы в $C_6H_4Cl_2$, анизоле, феноле, крезоле, нитробензоле, CH_3COOH, $CHCl_2COOH$, спирте, CH_3OH. Строение ПО подтверждается тем, что при кипячении III с V в присутствии лед. CH_3COOH образуется N-бутилпиррол-α,α′-(ди-β-пропио-N,N′-либутиламид) (VII), выход 57%, т. пл. 156—156,5° (из водн. сп., 1 : 1). Последний удалось выделить и из маточного р-ра после отделения дибутиламида IV (см. выше); при дальнейшей р-ции VI с V в присутствии небольшого кол-ва лед. CH_3COOH также образуется VII. Конденсация III с этиленгликолем ($C_6H_4Cl_2$, немного *п*-CH_3-

CH_2CH_2R, CH_2CH_2R' — N — $(CH_2)_n$ — N — RCH_2CH_2, $R'CH_2CH_2$ *А*; O — $CH_2CH_2COO(CH_2)_nO-$, $CH_2CH_2COO(CH_2)_nO-$ *Б*

А R = CO—, R′ = CONH$(CH_2)_n$NH—, *n* = 4, 6, 8; *Б* *n* = 2, 6

$C_6H_4SO_3H$, кипячение 4 часа) или гексаметиленгликолем (в тех же условиях) привела к полимерам *Б*. Эти полимеры растворимы в $C_6H_4Cl_2$, **IV**, феноле, крезоле и нерастворимы в спирте и метаноле. Строение полимеров подтверждается тем, что при кипячении III в $C_6H_4Cl_2$ в течение 2 час. с метанолом и *n*-CH_3-$C_6H_4SO_3H$ образуется диметиловый эфир фуран-α,α-дипропионовой к-ты (**VII** дикислота), который при нагревании (2 часа) с 85%-ным гидразингидратом дает дигидразид **VIII**, т. пл. 166,5—167° (из сп.); этот же дигидразид образуется в аналогичных условиях из диметилового эфира **IV**. Л. Яновская

36102. **Производные гексаметиленимина. II. Синтез гексаметиленамидов органических кислот. Колесников Г. С., Смирнова Т. В., Мизрах Л. И., Михайловская Н. Н., Щербо Л. И.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 11, 3005—3009

Гексаметиленимин (I) нейтрализуют муравьиной к-той и перегоняют до 112°/760 *мм*, затем в вакууме, получают гексаметиленамид (ГМА) муравьиной к-ты, выход 56%, т. кип. 127—130°/23 *мм*, $n^{20}D$ 1,4903, $d_{20}{}^{20}$ 1,022. Нагреванием 20 *г* $CH_2FCOONa$ и 20 *г* $POCl_3$ (15 мин., 110—120°) получают CH_2FCOCl, выход 61,2%, т. кип. 71—73°. К р-ру 13 *г* CH_2FCOCl в ацетоне при т-ре < 25—30° прибавляют 26,7 *г* **I**, получают ГМА фторуксусной к-ты, выход 20,2%, т. кип. 102—105°/1—2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4832, $d_{25}{}^{25}$ 1,0800. Аналогично получены ГМА к-т (здесь и далее, перечисляются: к-та, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_{20}{}^{20}$): хлоруксусная, 33, 122—124/4, 1,5152, 1,1802; бромуксусная, 18,4, 144—146/6—7, 1,5430, 1,5241; йодуксусная, 22, 111—112/4, —, —; β-бромпропионовая, 15, 111—112/1—2, 1,5112, —. К смеси 119 *г* C_5H_5N и 49,5 *г* **I** приливают 52,3 *г* хлорангидрида метакриловой к-ты (3 часа, 10—15°), выливают в 500 *мл* 10%-ной HCl, экстрагируют C_6H_6, получают ГМА метакриловой к-ты, выход 61%, т. кип. 97—100°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4956, $d_{20}{}^{20}$ 0,9933. Аналогично получены ГМА: бензолсульфокислоты, 58,5, 195—197/2 (т. пл. 27—28°) —, —; CH_3COOH (действием хлорангидрида к-ты на **I** в C_6H_6 при 10—15°), 33,5, 113—115/8, 1,489, 1,0069; C_6H_5COOH, 40, 147/1—2 (т. пл. 31°), угольной к-ты (действием COCl на **I** в C_6H_6), 30,3, 159—160/5, 1,5161, 1,053; гексаметиленаминоуксусной к-ты (р-цией $CH_2ClCOCl$ с избытком **I** в C_6H_6), 35, 178—180/5, 1,5094, 1,0201. β-Бромпропионовая к-та (II) получена пропусканием сухого HBr в акриловую к-ту (**III**) в присутствии гидрохинона и при одновременном прибавлении **III**; выход **II** 92%. Хлорангидрид **II** получен при прибавлении $SOCl_2$ к **II**, нагретой до 80—85°, выход 42%. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 57415. В. Руденко

36103. **Пиролиз сложных эфиров. XI. Новый синтез α-алкилакрилонитрилов. Бейли, Нейлор, Хьюитт** (Pyrolysis of esters. XI. A new synthesis of α-alkylacrylonitriles. Bailey William J., Naylor Floyd E., Hewitt John J.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 9, 1076—1080 (англ.)

Пиролиз ацетатов циангидринов метилкетонов проходит в высшей степени избирательно за счет элиминирования водорода исключительно за счет метильной группы и образованием α-алкилакрилонитрилов. Последние, в отличие от α-алкилакрилонитрилов, полученных ранее известными методами, и, по-видимому, содержавших ингибиторы, препятствующие полимеризации, способны к гомополимеризации и сополимеризации. Циангидрин метилэтилкетона (I) получен при прибавлении за 3 часа при 15° 8,5 моля 40%-ной H_2SO_4 к р-ру 9,7 моля NaCN в 1,2 *л* воды и 12,3 моля $CH_3COC_2H_5$, выход 80%, т. кип. 108,4°/40 *мм*, $n^{25}D$ 1,4127, $d_{25}{}^{25}$ 0,9212. К 1 молю **I** прибавляют при 80° 1 моль CH_3COCl, кипятят 12 час. и после промывки водой и Na_2CO_3 получают α-ацетокси-α-метилбутиронитрил (**II**), выход 95%, т. кип. 108—109°/40 *мм*, $n^{25}D$ 1,4137, $d_{25}{}^{25}$ 0,9808. Пиролиз **II** ведут при 475° на боросиликатном стекле в слабом токе N_2, после промывки пиролизата водой получают 73% α-этилакрилонитрила (**III**), т. кип. 112,5—113°, $n^{25}D$ 1,4120, $d_{25}{}^{25}$ 0,8083. 10 *г* **III** кипятят 35 час. с 0,1 *г* перекиси бензоила в 50 *мл* C_6H_6 и петр. эфиром осаждают 6 *г* полимера с т. размягч. 110—140°, характеристич. вязкость [η] 0,12. Как **I** с выходом 76% получен циангидрин метил-*н*-пропилкетона (т. кип. 101°/17 *мм*, $n^{25}D$ 1,4200), из которого (как **II**) с выходом 93% получен α-ацетокси-α-метилвалеронитрил (**IV**), т. кип. 96°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4186. Пиролиз **IV** ведут при 385° и получают α-*н*-пропилакрилонитрил (**V**) с выходом 89% при 55%-ной конверсии, т. кип. 134°, $n^{25}D$ 1,4211. Полимеризацию **V** (0,058 моля) ведут перемешиванием (5 дней, 50°) с 18 *г* воды, 0,02 *г* $K_2S_2O_8$ (добавляют каждые 24 часа), 0,03 *г* лаурилмеркаптана и 0,5 *г* Na-стеарата в атмосфере N_2; при выливании в 100 *мл* CH_3OH получают полимер с 17%-ной конверсией, т. размягч. 60—64°, [η] 0,12. При кипячении 72 часа 1 моля циангидрина метилизобутилкетона (получен как **I**, выход 78%, т. кип. 109°/24 *мм*, $n^{25}D$ 1,4240) с 4 молями $(CH_3CO)_2O$ и 60 *г* CH_3COOH и разгонке получен α-ацетокси-α, γ-диметилвалеронитрил (**VI**), выход 81%, т. кип. 125°/36 *мм*, $n^{25}D$ 1,4220. Пиролиз **VI** (375°) приводит к α-изобутилакрилонитрилу (**VII**) с выходом 77% при 55%-ной конверсии, т. кип. 68°/50 *мм*, $n^{25}D$ 1,4232. **VII** при эмульсионной полимеризации (как **V**) образует 10% полимера, т. размягч. 50—54°, [η] 0,1. При эмульсионной сополимеризации 2 *г* **VII** с 3 *г* метилметакрилата (**VIII**) получают за 52 часа 0,3 *г* сополимера с т. размягч. 115—145°, [η] 0,3, содержащего 1 моль **VII** на 2 моля **VIII**. Из циангидрина метил-*н*-гексилкетона (получен как **I**, выход 58%, т. кип. 130°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4301) и CH_3COCl (кипячение 14 час.) получают α-ацетокси-α-метилкаприлонитрил (**IX**), выход 90%, т. кип. 128°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4286. При пиролизе (375°) **IX** образует α-*н*-гексилакрилонитрил (**X**) с выходом 92% при 48%-ной конверсии, т. кип. 114°/50 *мм*, $n^{25}D$ 1,4347. При полимеризации 5 *г* **X** (как **V**) получают 0,3 *г* гомополимера, т. размягч. 15—18°, [η] 0,11. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 57383. И. Котляревский

36104. **Пиролиз сложных эфиров. XII. Кетонное расщепление ацетоуксусных эфиров пиролизом. Бейли, Дейли** (Pyrolysis of esters. XII. Ketone cleavage of acetoacetic esters by pyrolysis. Bailey William J., Daly John J., Jr), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1189—1192 (англ.)

Пиролиз является удобным одностадийным методом кетонного расщепления ацетоуксусных эфиров: $CH_3COCRR'COOC_2H_5$ (I) → $CH_3COCHRR'$ (II) + CO_2 + + C_2H_4. 1,075 моля **I** (R = *н*-C_4H_9, R′ = H) пропускают в токе N_2 со скоростью 0,6 *г/мм* в трубку с насадкой из пирекса при 525°. Выход **II** 59%, т. кип. 79°/70 *мм*, $n^{25}D$ 1,4065, семикарбазон, т. пл. 125; регенерировано 17% **I**. Аналогично получены **II** (приведены R, R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, т. пл. в °С семикарбазона, т-ра пиролиза в °С, скорость пропуска **I** в *г/мин*, кол-во регенерированного **I** в %): $(CH_3)_2CH$, H, 71, 114—115, 1,3949, 134, 525, 0,6, 13; циклогексил, H, 72, 87—88/19, 1,4499, 166—167, 525, 0,5, 9; $CH_2{=}CHCH_2$, H, 54 (50), 76—77/125—130 (72/105—110), 1,4195, —, (динитрофенилгидразон, т. пл. 107—108°), 540 (510), 0,58 (0,63), — (20); C_2H_5, C_2H_5, 33, 134—139, 1,4078, —, 500, 0,58, 35; *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, 33 (45), 85—88/8 (86—89/10), 1,4270, 108—109, 490 (535), 0,78 (0,77), 41 (—). Указаны способы получения и константы **I**.

М. Шварцберг

36105. **Динитрилы ацетилендикарбоновых и полиацетилендикарбоновых кислот. I. Дицианацетилен и**

дицианодиацетилен. Саджомо (The dinitriles of acetylenedicarboxylic and polyacetylenedicarboxylic acids. I. Dicyanoacetylene and dicyanodiacetylene. Saggiomo Andrew J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1171—1175 (англ.)

В связи с изысканиями новых видов топлив для получения очень высоких т-р синтезированы первые два члена гомологич. ряда высокоэндотермичных динитрилов ацетилендикарбоновых к-т строения $N{\equiv}C{-}{-}(C{\equiv}C)_n{-}C{\equiv}N$, а именно, C_4N_2 (I) и C_6N_2 (II), исследованы их термодинамич. свойства и определена термич. стойкость II. Через аммиачный р-р Cu_2Cl_2 медленно пропускают ток N_2, содержащий нитрил пропиоловой к-ты, обрабатывают водн. р-ром $K_3Fe(CN)_6$ при 2—5°, экстрагируют CCl_4 (т-ра не выше 5°), отгоняют CCl_4 в токе N_2 в вакууме и после возгонки получают II, т. пл. 64,5—65°, выход 33%. II выдерживает хранение в атмосфере N_2 или под вакуумом при 22—26° (3 месяца); в тех же условиях, но в присутствии O_2 или следов C_6H_6 разлагается. После 8 час. нагрева при 40° в O_2 или 0,5 часа при 100° в N_2 разлагается полностью. После нагрева 3 часа в N_2 при 40 и 60° II лишь слегка изменяет окраску. Из 400 *мл* NH_4OH и 10 *г* $CH_3OOCC{\equiv}CCOOCH_3$ получают (при —10°) 70 *г* диамида (III), т. пл. 190—192°; содержит 1 молекулу воды. Смесь 6 *г* III, 100 *г* прокаленного песка и 50 *г* P_2O_5 помещают в 4 пробирки, продувают N_2, эвакуируют и нагревают до 215°. В приемнике собирают 1,4 *г* I, т. пл. 20—21°. Приведены ИК-спектры I и II. Термодинамич. данные: измерена упругость паров от 21 до 96°; над твердым I, $\lg P_{мм} = 10{,}0115 - 2312 \cdot 1/T$; над жидким I, $\lg P_{мм} = 6{,}4308 - 1093{,}4 \cdot 1/T - 51707 \cdot 1/T^2$. Теплоты возгонки, испарения и плавления I соответственно равны 10,575, 6,875 и 3700 *кал/моль*. Упругость паров от —11 до 76,5°, над твердым II, $\lg P_{мм} = 4{,}30827 + 151{,}654 \cdot 1/T - 321{,}008 \cdot 1/T^2$; над жидким II, $\lg P_{мм} — 6{,}6174 - 1579{,}2 \cdot 1/T$. Теплоты возгонки, испарения и плавления II равны соответственно 8590, 7230 и 1360 *кал/моль*.

Б. Мерков

36106. Замещенные янтарные кислоты и их производные. Часть I. Гхате, Бхиде (Dinstributed succinic acids and their derivatives. Part I. Ghate R. V., Bhide B. V.), J. Univ. Bombay, 1957, AB25, № 5, A17—A24 (англ.)

Конденсацией β-фенилэтилмалонового эфира (I) с этиловым эфиром бромуксусной к-ты (II) получен триэтиловый эфир α-карбокси-α-(β-фенилэтил)-янтарной к-ты (эфир III, к-та IV), который при омылении и декарбоксилировании образует β-фенилэтилянтарную к-ту (V). Конц. H_2SO_4 замыкает V в α-тетралон-β-уксусную к-ту (VI). Нитрование V или VI в присутствии H_2SO_4 приводит к мононитро-α-тетралон-β-уксусной к-те (VII), нитрование V дымящей HNO_3 дает β-(*п*-нитрофенил)-этилянтарную к-ту (VIII). Получен ряд производных V и VIII. 88 *г* I постепенно добавляют к суспензии 8 *г* Na в 100 *мл* C_6H_6, добавляют 56 *г* II, кипятят 4 часа, получают 89 *г* III, т. кип. 215°/10 *мм*, $n^{29}D$ 1,4820, d^{29} 1,1020. 50 *г* III постепенно добавляют к горячему р-ру 34 *г* NaOH в 17 *мл* воды, после подкисления эфиром извлекают 40 *г* IV, т. пл. 161° (из бзл.), которая при нагревании (3 часа, 160°) дает 30 *г* V, т. пл. 135—136° (из бзл.). Р-р 1 *г* ангидрида V (т. пл. 60°) в 15 *мл* конц. NH_4OH после 12 час. стояния подкисляют разб. HCl-к-той, выход полуамида $C_6H_5CH_2CH_2CH(COOH)CH_2CONH_2$ 0,6 *г*, т. пл. 112° (из бзл.). Другой полуамид V (т. пл. 145°) $C_6H_5CH_2CH_2{-}CH(CH_2COOH)CONH_2$ получен стоянием 12 час. и разложением льдом р-ра 2 *г* диэтилового эфира α-циано-α-(β-фенилэтил)-янтарной к-ты (т. кип. 242°/15 *мм*, $n^{29}D$ 1,4967, d^{29} 1,084), который получен 8-часовым кипячением Na-производного этилового эфира α-циано-γ-фенилмасляной к-ты (IX) с II в C_6H_6. Последовательным смешением 11,3 *г* этилцианоацетата с этилатом Na (из 0,23 *г* Na в 50 *мл* спирта) и 18,6 *г* β-фенилэтилбромида (кипячение 16 час.) и обычной обработкой получен IX, выход 8 *г*, т. кип. 220°/30 *мм*, $n^{29}D$ 1,5045, d^{29} 1,040. Семианилид получен из ангидрида V и анилина, т. пл. 126°; семидиэтиламид, т. пл. 121—122° (из бзл.-петр. эф.). Взаимодействие ангидрида V и сульфаниламида в ацетоне дает N^4-β-фенилэтилсукцинилсульфаниламид, т. пл. 175—176° (из бзл.); также получены 2-β-фенилэтилсукцинилиламинопиримидин, т. пл. 54—55° (из бзл.), и 2β-фенилэтилсукцинилиламинотиазол, т. пл. 146—147° (из бзл.). 1 *г* V и 1 *г* мочевины нагревают (2 часа, 160°), выливают в воду, выделяют имид V, т. пл. 90° (из бзл.), последний с конц. NH_4OH дает диамид V, т. пл. 214—215° (из бзл.). Восстановлением диэтилового эфира V Na в кипящем абс. спирте (4 часа) получают 5-фенил-3-оксиметилпентанол, т. кип. 225°/30 *мм*, $n^{29}D$ 1,5250, d^{29} 1,025; дибензоильное производное, т. пл. 284—285°. Гидразид V получен из диэтилового эфира V и гидразингидрата, т. пл. 187° (из сп.). К смеси 1 *г* V в 5 *мл* конц. H_2SO_4 при 0—10° добавляют 1,6 *мл* конц. HNO_3, через 15 мин. выливают в воду, получают VII, т. пл. 194—195° (из сп.). Р-р 1 *г* V в конц. H_2SO_4 через 1 час (20°) выливают в лед, выделяют 0,7 *г* VI, т. пл. 108—109° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 194—195° (из сп.). 1 *г* V растворяют в 5 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) при 0°, выливают на лед, получают VIII, т. пл. 184°. При окислении VIII H_2CrO_4 в лед. CH_3COOH получают *п*-нитробензойную к-ту, т. пл. 238° (из бзл.).

И. Котляревский

36107. Некоторые производные ε-капролактама. Марвел, Мойер (Some derivatives of ε-caprolactam. Marvel C. S., Moyer Wendell W., Jr), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1065—1067 (англ.)

Разработан метод N-алкилирования ε-капролактама (I) с помощью NaH (или Na) и RBr. Синтезированы N-*н*-бутил-(II), N-*н*-гексил-(III) и N-ундеценилкапролактам (IV). Смесь 0,1 моля NaH и 0,1 моля I в 200 *мл* ксилола кипятят 10 час. в атмосфере N_2. По охлаждению прибавляют 0,2 моля *н*-C_4H_9Br в ксилоле и кипятят 4 часа, получают II, выход 70%, т. кип. 137—140°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4782, хлоргидрат гигроскопичен. Аналогично из 0,12 моля $C_6H_{13}Br$ получен III, выход 75%, т. кип. 190—197°/30 *мм*, 167—174°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4754. Кипятят 4 часа смесь 0,1 моля порошкообразного Na и 0,1 моля I в ксилоле. По охлаждении прибавляют

$\overset{+}{N}H(CH_2)_9CH{=}CH_2$ Cl^- IVa $\overset{+}{N}(CH_2)_9CH{=}CH_2$ Cl^- IVб

0,15 моля *н*-C_4H_9Br, кипятят 8 час., получают II, выход 78,1%. Аналогично из 0,1 моля $CH_2{=}CH(CH_2)_8CH_2Br$ получен IV, выход 63%, т. кип. 165—168°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4797, хлоргидрат, т. пл. 74,5—77,5°. ИК-спектр хлоргидрата IV обнаруживает смесь изомеров (IVa и IVб). IV присоединяет бром, образуя пербромид 10—11-дибромундецил-ε-капролактама (V), масло. При гидролизе 0,057 моля IV 18%-ной HCl (100°, 7 дней) получают хлоргидрат N-10 (или 11)-хлорундецил-ε-аминокапроновой к-ты, который после нейтр-ции и добавления 0,057 моля NaOH и 0,057 моля *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (VI) дает N-*п*-толуолсульфонил-N-10 (или 11)-хлорундецил-ε-аминокапроновую к-ту (VII), выход 91%, $n^{19{,}75}D$ 1,5093, не кристаллизуется, S-бензилтиурониевая соль (VIII), выход 93%, т. пл. 97—97,5° (из 80%-ного сп.). Встряхиванием щел. р-ра 0,6 моля Na-соли ε-аминокапроновой к-ты (Galat A., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 86) с эфирным р-ром 0,6 моля VI получают N-*п*-толуолсульфонил-ε-аминокапроновую к-ту (IX), выход 92,4%, т. пл. 106,5—108° (из 25%-ного сп.). При нагре-

вании (100°, 6 час.) 0,1 моля **IX** и 0,2 моля PCl_5 получают N-*n*-толуолсульфонил-ε-капролактам (**X**), т. кип. 150—180°/5 *мм* (разл.), т. пл. 123—124,5° (из циклогексана). При попытке получения бензилового эфира **IX** кипячением в C_6H_6 (1 день) смеси 0,175 моля **IX**, 0,93 моля $C_6H_5CH_2OH$ и 1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ получен **X**. При кипячении (12 час.) 0,21 моля N-бензоил-ε-аминокапроновой к-ты (**XI**) (получение см. ссылку выше), 0,93 моля $C_6H_5CH_2OH$ и 2 *г* конц. H_2SO_4 в C_6H_6 получен бензиловый эфир **XI**, выход 91%, т. кип. 250—255°/0,3 *мм*, т. пл. 64,5—66° (из циклогексана-бзл., 4:1), $n^{21,25}D$ 1,5568. Аналогичным путем из N-формил-ε-аминокапроновой к-ты (**XII**) (получена из ε-аминокапроновой к-ты по способу, описанному ранее Coffman D. D. и др., J. Polymer Sci., 1948, **3**, 85) получен бензиловый эфир **XII**, выход 23%, т. кип. 235°/8 *мм* (разл.), $n^{22,5}D$ 1,5210. Приведены ИК-спектры **II—V**, **VII**, **VIII**, **X**, бензиловых эфиров **XI** и **XII**. В. Руденко

36108. **Алифатические нитросоединения. XXXVI. Получение сульфата гидроксиламина из 1,2-динитроэтана. Урбанский, Добош. XXXVII. Получение капролактама из циклогексанона и динитроэтана. Урбанский, Пётровский** (O nitrozwiązkach alifatycznych. XXXVI. O otrzymywaniu siarczanu hydroksyloaminy z 1,2-dwunitroetanu. Urbański T., Dobosz T. XXXVII. O otrzymywaniu kaprolaktamu z cykloheksanonu i dwunitroetanu. Urbański T., Piotrowski A.), Przem. chem., 1957, **13**, № 7, 387—389; № 8, 455 (польск.; рез. русск., англ.)

XXXVI. Предложен метод получения $NH_2OH \cdot H_2SO_4$ путем гидролиза $(CH_2NO_2)_2$, который может иметь промышленное значение: к 3,5 *г* 98%-ной H_2SO_4 при 100° постепенно добавляют при перемешивании 2 *г* $(CH_2NO_2)_2$, после прекращения выделения газов охлаждают до 5—10° и добавляют 8—10 *мл* спирта, получают $NH_2OH \cdot H_2SO_4$, выход 79%. Приведен обзор по вопросам гидролиза нитропарафинов. Библ. 20 назв.

XXXVII. Предлагается использовать $(CH_2NO_2)_2$ для синтеза капролактама (ср. швейц. пат. 273402, 1952 г.; пат. США 2569114, 1952 г.; польск. пат. 40009, 1956 г.). К 35 *г* 98%-ной H_2SO_4 добавляют за 20 мин. при т-ре от —120 до —125° смесь CH_3COOH и $(CH_2NO_2)_2$ (по 10 *г*), затем при той же т-ре добавляют за 25 мин. 12,5 *г* циклогексанона, после охлаждения выливают в 25%-ный NH_4OH, удерживая т-ру $< 50°$; выход капролактама 72%. Сообщение **XXXV** см. РЖХим, 1958, 32461. Т. Амбруш

36109. **О получении сульфата гидроксиламина из 1,2-динитроэтана. Урбанский, Добош** (On the preparation of hydroxylamine sulphate from 1,2-dinitroethane. Urbański T., Dobosz T.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 5, 541-542 (англ.; рез. русск.)

2 *г* 1,2-динитроэтана прибавляют за 2—3 мин. к 3,5 *г* 98%-ной H_2SO_4 при 100°, охлаждают до 5—10° и добавляют 10 *мл* спирта. Выход $NH_2OH \cdot H_2SO_4$ 79%. К. Пузицкий

36110. **Изучение диазометана. IX. Новый синтез диазометана и изодиазометана. Мюллер, Рундель** (Untersuchungen an Diazomethanen. IX. Eine weitere neue Synthese von Diazomethan und von Isodiazomethan. Müller Eugen, Rundel Wolfgang), Chem. Ber., 1957, **90**, № 11, 2673—2678 (нем.)

Взаимодействием литийметиламида (**I**) с NOCl синтезирован диазометиллитий (**II**). При гидролизе **II** в присутствии KOH образуется диазометан (**III**), а в присутствии KH_2PO_4 (**IV**) — изодиазометан (**V**). Р-ция идет по схеме **I** + NOCl → (CH_3NHNO) + LiCl (1), (CH_3NHNO) + **I** → $(CH_3N_2O)Li$ + CH_3NH_2 (2), $(CH_3N_2O)Li$ → **III** + LiOH (3), **III** + **I** → **II** + CH_3NH_2 (4). Р-ция (4) протекает моментально. К 1 молю CH_3NH_2 в абс. эфире при 0° приливают 1 моль CH_3Li в эфире; получают суспензию **I** в эфире. К 0,04 моля **I** в 50 *мл* эфира прибавляют при —80° за 1—2 часа 0,012—0,013 моля NOCl в 50 *мл* эфира, к выпавшему осадку **II** добавляют при —40° 20 *мл* 45%-ного KOH и при 20° 10—20 *мл* воды, получают **III**, выход 60—70%. При добавлении 5 *г* *м*-нитробензойной к-ты (**VI**) образуется ее метиловый эфир, т. пл. 78°. При гидролизе **II** в присутствии **IV** получают **V**. Р-ция **V** с **VI** дает N-формил-N′-*м*-нитробензоилгидразин, т. пл. 202° (из воды). Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 4667. К. Пузицкий

36111. **Реакции формамида. IX. Замещения тиоформамида галоидными соединениями. Бредерек, Гомпер, Зейц** (Formamid-Reaktionen. IX. Umsetzungen des Thioformamids mit Halogenverbindungen. Bredereck Hellmut, Gompper Rudolf, Seiz Hermann), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 1837—1843 (нем.)

Изучено взаимодействие $HCSNH_2$ (**I**) с галоидными соединениями. Во всех случаях имеет место замещение у атома S, а не N. При действии на **I** RHal или C_6H_5COCl (**II**) образуются гидрогалогениды тиоформиминоэфиров. Гидролиз этих соединений приводит к меркаптанам, а взаимодействие с NH_3 или $C_6H_5NH_2$ (**III**) — к амидинам. Из **I** и эфиров α-галоидкарбоновых к-т образуются эфиры α-меркаптокарбоновых к-т. Вместо **I** можно использовать смесь $HCONH_2$ (**IV**) с P_2S_5. Тритилхлорид (**V**) также присоединяется к атому серы **I**. К 9 *г* **I** в 80 *мл* абс. эфира прибавляют 20 *г* CH_3J, осадок растворяют в 100%-ной HCOOH, осаждают эфиром $[HC(SCH_3)=NH_2]^+J^-$ (**VI**), выход 75%, т. пл. 96° (разл.). Аналогично получают $[HC(SC_2H_5)=NH_2]^+J^-$ и $[HC(S\text{-}н\text{-}C_4H_9)=NH_2]^+J^-$. Из 6 *г* **I** и 17 *г* $C_6H_5CH_2Br$ в 30 *мл* абс. эфира (охлаждение) синтезируют $[HC(SCH_2C_6H_5)=NH_2]^+Br^-$, выход 87%, т. пл. 136°. К 1,5 *г* **I** в 15 *мл* абс. эфира прибавляют 5 *г* $(C_6H_5)_2CHBr$, через 2 часа декантируют, выделяют $[HC(SCH(C_6H_5)_2)=NH_2]^+Br^-$ (**VII**), выход 83%. **VII** кипятят 4 часа с 4 н. NaOH, обрабатывают разб. HCl (к-той), извлекают эфиром, экстракт окисляют р-ром J_2 в воде, CH_3OH осаждают $[(C_6H_5)_2HCS]_2$, выход 25%, т. пл. 152°. Из 3,5 *г* **I** и 7 *г* **II** в абс. эфире получают $[HC(SCOC_6H_5)=NH_2]^+Cl^-$ (**VIII**), выход 100%, т. пл. 75°. 2 *г* **VIII** и 30 *мл* 1 н. NaOH кипятят ¼ часа, фильтрат обрабатывают J_2, выделяют $(C_6H_5COS)_2$, выход 65%, т. пл. 127° (из сп.). 5 *г* 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3Br$ и 5 *г* **I** в 60 *мл* спирта кипятят 2 часа, выделяют 2,4,2′,4′-тетранитродифенилдисульфид, т. вспышки 280°. 2 *г* **VI** и 2 *г* **III** нагревают 2 часа ($\sim 100°$), растворяют в спирте и осаждают водой N,N′-дифенилформамидин, выход 75%. **VI** (из 18 *г* CH_3J) прибавляют к 9 *г* NH_3 в 150 *мл* спирта, перемешивают (1 день охлаждение льдом, затем $\sim 20°$), отгоняют спирт (вакуум), в остатке гидройодид формамидина, выход 50%, т. пл. 193°. 18 *г* $CH_2BrCO_2C_2H_5$ (**IX**), 8 *г* **I** и 50 *мл* спирта кипятят 0,5 часа, выливают в воду, извлекают эфиром, перегоняют, выход $CH_3CH(SH)CO_2C_2H_5$ (**X**) 46%, т. кип. 62,5—64°/22 *мм*. К 24 *г* **IX** и 40 *г* **IV** прибавляют 3 капли C_5H_5N (60°, атмосфера N_2) и 10 *г* P_2S_5, нагревают 3 часа (60°), прибавляют 40 *мл* воды (60°, 5 час.), извлекают эфиром, выделяют **X**, выход 58%. Из 10 *г* $CH_3CHBrCO_2C_2H_5$ и 5 *г* **I** в 30 *мл* спирта синтезируют $CH_3CH(SH)CO_2C_2H_5$ (**XI**), выход 82%, т. кип. 61,5—63,5°/22 *мм*; при действии **IV** и P_2S_5 выход 53%. 10 *г* **XI** кипятят 8 час. с 70 *мл* конц. HCl, окисляют J_2, извлекают эфиром $(CH_3CH(CO_2H)S)_2$, после обработки K_2CO_3 выход K-соли 15%. Из **I** и эфиров α-галоидкарбоновых к-т синтезированы эфиры α-меркаптокислот (перечислены α-меркаптокарбоновая к-та, выход ее эфира в %, т. кип. эфира °C/*мм*): α-меркаптомасляная, 78, 72,5—74,5/24; α-меркаптоизовалериановая, 78, 84—87/24; α-меркаптокапроновая, 63, 101,5—103/24; α-меркаптокаприловая, 50, 121—125, 5/18. Из 18 *г* $CH_2BrCH_2CO_2C_2H_5$ и 8 *г* **I** в 50 *мл* спирта (2 часа) получен

этиловый эфир тиогидракриловой к-ты, выход 60%, т. кип. 75—76°/10 *мм*. К 9 *г* **V** в 9 *мл* абс. спирта прибавляют 4 *г* **I** в 40 *мл* абс. эфира, выпадает $C_{20}H_{18}NClS \cdot HCSNH_2$ (**XII**), выход 77%, т. пл. 106—107°. К 6 *г* **XII** в 80 *мл* ацетона прибавляют 12 *мл* 3 н. NaOH и через 0,5 часа 15 *г* $(CH_3)_2SO_4$, 100 *мл* C_6H_6, немного разб. Na_2CO_3, через 1/4 часа (60°) выделяют метилтритилсульфид, выход 49%. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 32491.

Е. Караулова

36112. Новый общий метод синтеза ненасыщенных альдегидов. Жюлиа, Чернова (Nouvelle méthode générale de préparation d'aldéhydes ethyléniques. Julia Marc, Tchernoff Georgette), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 15, 1246—1249 (франц.)

Показано, что α,β- и β,γ-ненасыщ. альдегиды можно получать действием к-т (лучше всего кипящей 0,5 н. H_2SO_4) или 2,4-динитрофенилгидразина (ДНГ) на 2-феноксициклопропилкарбинолы общей ф-лы RR′C-(OH)CHCH$_2$CHOC$_6$H$_5$ (**I**). При действии к-ты на **I** (R = = R′ = CH_3) с выходом 45% образуется 4-метилпентен-3-аль (**II**); семикарбазон (СК), т. пл. 122°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 104°, под действием к-ты изомеризуется в ДФГ 4-метилпентен-2-аля (**III**), т. пл. 175°. Аналогичная обработка **I** (R = R′ = C_2H_5) приводит к 4-этилгексен-3-алю (**IV**), выход 48%, т. кип. 69°/19 *мм*; СК, т. пл. 133°; ДФГ, т. пл. 90°, под действием к-ты также изомеризуется в ДФГ 4-этилгексен-2-аля (**V**), т. пл. 148°. Строение **II** доказано каталитич. гидрированием в 4-метилпентаналь и окислением **II** с помощью Ag_2O в 4-метилпентен-3-овую к-ту. **I** (R = R′ = C_6H_5) при обработке ДНГ превращается в ДФГ 4,4-дифенилбутен-3-аля (**VI**), т. пл. 156°, а при кипячении с CH_3COOH и HBr с выходом 50% дает 1-фенилнафталин, идентифицированный по 4-нитропроизводному, т. пл. 126°, и 4-бромпроизводному, т. пл. 71—72°. **I** (R = CH_3, R′ = H) при обработке к-той с выходом 40—50% превращается в смесь альдегидов, состоящую преимущественно из пентен-2-аля (**VII**) (СК, т. пл. 171°), а при обработке ДНГ в зависимости от условий дает либо ДФГ **VII**, т. пл. 158—159°, либо ДФГ пентен-3-аля (**VIII**), т. пл. 85°. **I** (R = CH_3, R′ = C_6H_5) под действием к-ты с выходом 36% дает 4-фенилпентен-3-аль (**IX**) (СК, т. пл. 145°), а при обработке ДНГ образует ДФГ 4-фенилпентен-2-аля (**X**), т. пл. 178°. **I** (R = R′ = H) при действии к-ты превращается в кротоновый альдегид. **I** (R = R′ = CH_3), выход 90%, т. кип. 103°/0,8 *мм*, $n^{22}D$ 1,5210, **I** (R = R′ = C_2H_5), выход 81%, т. кип. 112°/0,07 *мм*, $n^{20}D$ 1,5164, и **I** (R = = R′ = C_6H_5), выход 33%, т. пл. 137° (из сп.), синтезированы взаимодействием соответствующих RMgX с этиловым эфиром 2-феноксициклопропанкарбоновой к-ты (**XI** эфир, **XII** к-та). **I** (R = R′ = H) получен восстановлением **XI** $LiAlH_4$, выход 82%, т. кип. 117°/0,6 *мм*, $n^{24}D$ 1,5398. Действие CH_3Li на **XII** приводит к 2-феноксициклопропилметилкетону (**XIII**) [выход 85%, т. кип. 82°/0,07 *мм*, $n^{20}D$ 1,5300; СК, т. пл. 138—139° (из сп.)], образующему при действии ДНГ в кислой среде *бис*-ДФГ левулинового альдегида, т. пл. 228°. Восстановление **XIII** KBH_4 приводит к **I** (R = CH_3, R′ = H), выход 78%, т. кип. 95°/0,2 *мм*, $n^{18,6}D$ 1,5283, а взаимодействие **XIII** с C_6H_5MgX — к **I** (R = C_6H_5. R′ = CH_3), выход 48%, т. кип. 151°/0,2 *мм*, $n^{18}D$ 1,57,35. Приведены УФ-спектры СК **II**, СК **IV**, СК **VII**, СК **IX**, ДФГ **II**, ДФГ **IV**, ДФГ **VII**, **III**, **V**, **VI**, **VIII**, **X**.

С. Поддубная

36113. Исследования в ряду циклобутана. II. К изучению циклобутадиена. Аврам, Неницеску, Марика (Untersuchungen in der Cyclobutanreihe II. Zur Kenntnis des Cyclobutadiens. Avram Margarete, Nenitzescu Costin D., Marica Elise), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 1857—1868 (нем.)

Описаны попытки синтеза циклобутадиена (**I**). При расщеплении по Гофману *бис*-йодметилата 1,3 *бис*-диметиламиноциклобутана (**II**) (нагревают 1,5 часа смесь 4,26 *г* **II** с р-ром 5 *г* KOH в 5 *мл* воды) или при сухой перегонке гидрата окиси 1,3-*бис*-диметиламиноциклобутана (**III**) (120—200°) выделен бутадиен-1,3 (**IV**) (выход ~ 20%), который, по-видимому, получается в результате присоединения к первоначально образующемуся **I** двух H-атомов, отщепляющихся от непрореагировавших **II** или **III**. Аналогично **IV** получен ранее (Willstätter R., Schmaedel W. von, Ber., 1905, **38**, 1992) при попытке синтеза **I** нагреванием 1,2-дибромциклобутана с хинолином (**V**), причем одновременно выделялся неидентифицированный продукт дегидрирования **V**. При расщеплении по Гофману **II** в присутствии ионов CH_3O^- [встряхивают 1 час смесь 4,26 *г* **II**, 10 *мл* абс. CH_3OH и Ag_2O (из 16 *г* $AgNO_3$)] образовалось небольшое кол-во **IV** и 1-метоксибутадиен-1,3, охарактеризованный в виде аддукта с малеиновым ангидридом, выход 30 *мг*, т. пл. 97° (из диоксана-эф.). При попытках приготовить **I** термич. расщеплением аддуктов циклооктатетраена (**VI**) с некоторыми диенофилами (АЦ) (Reppe W. и др., Liebigs Ann. Chem., 1948, **560**, 1) наряду с соответствующими ароматич. соединениями получались приблизительно эквимолекулярные смеси **IV** и в-в, содержащих на два H-атома меньше, чем исходные АЦ, что указывает на промежуточное образование **I**, превращающегося далее в **IV** за счет дегидрирования АЦ. Так, при термич. расщеплении аддукта **VI** с $CH_3COOC \equiv \equiv CCOOCH_3$ (**VII** аддукт) (нагревают 15 мин. при 300°) выделены: **IV** (выход 15—17%), диметилфталат (выход 30—32%), диметиловый эфир нафталиндикарбоновой-2,6 к-ты (**VIII**) [выход 17—25%, т. пл. 187° (из CH_3OH)] и вероятный промежуточный продукт перехода **VII** в **VIII** — диметиловый эфир 9,10-дигидронафталиндикарбоновой-2,6 к-ты [выход 27%, т. пл. 120° (из CH_3OH)], строение которого подтверждено дегид-

АЦ

рированием в **VIII** (над 30%-ным Pd/C при 300°). Термич. расщепление диметилового эфира енольной формы аддукта **VI** с хиноном привело к **IV** (выход 25%) и смеси (выход 50—54%) 1,4-диметоксинафталина и 1,4-диметоксифенантрена (т. пл. 124,5—125°), строение которого доказано синтезом из известного 1,4-диацетоксифенантрена (**IX**) (т. пл. 137°) и термич. расщеплением диацетильного производного енольной формы аддукта **VI** с хиноном (т. пл. 136—137°), приведшим к смеси 1,4-диацетоксинафталина (т. пл. 123—126°) и **IX**. При термич. расщеплении аддукта **VI** с α-нафтохиноном выделены **IV**, антрахинон и 1,2-бензантрахинон, т. пл. 150° (из CH_3OH). Предложен общий механизм распада АЦ, включающий промежуточное образование соединений, содержащих циклодекапентановое кольцо, претерпевающих затем внутримолекулярную диеновую конденсацию. Стремление **I** к стабилизации путем превращения в **IV** и легкость этого перехода являются характерными свойствами **I** и говорят в пользу его радикального строения. Смесь 23 *г* **VI** и 28 *г* $CH_3COOC \equiv CCOOCH_3$ нагревают 8 час. при 150—155° и получают **VII**, выход ~ 50%, т. кип. 140—150°/1 *мм*. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 14362.

В. Андреев

36114. О метилировании циклопентена метиленовыми радикалами, образующимися контактным восстановлением окиси углерода водородом. Эйдус, Ординян, Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 1, 101—104

При пропускании циклопентена (**I**) (0,18—0,26 *л/л час*) со смесью CO и H_2 (25—26 *л/л час*) при

190° над катализатором, обычно применяющимся в гидроконденсации окиси углерода с олефинами (Докл. АН СССР, 1948, 60, 235, 599), наряду с циклопентаном (II) образуется с выходом 4—4,5 об.% смесь углеводородов, кипящих выше т-ры кипения I и II с бромным числом 73,2. Гидрированием этой смеси над Pt/C и H_2PtCl_6 при ~ 20° получена смесь насыщ. углеводородов, содержащая по данным спектр. комб. расс. метилциклопентан, циклогексан, метилциклогексан, этилциклогексан, этилциклопентан и пропилциклопентан, а также парафиновые углеводороды, образующиеся, по-видимому, из CO и H_2. I не претерпевает гидрогенолиза или гидрокрекинга, так как I с H_2 в аналогичных условиях образует исключительно II, выход ~ 50%.

В. Дашунин

36115. **Каталитическая дегидрогенизация 1-метилциклопентена-1. Шуйкин Н. И., Нарышкина Т. И.** (Déshydrogénation catalytique du méthyl-1-cyclopentène-1. Chouikine N. I., Narychkina T. J.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1957, **12**, № 10, 1075—1078 (франц.)

Исследованы превращения 1-метилциклопентена-1 (I) над алюмохромокалиевым катализатором при 500—650° и 20—25 *мм*, приводящие к метилциклопентадиену (II). Наивысший выход II (т. кип. 73°/749 *мм*, $n^{20}D$ 1,4510, d_4^{20} 0,8192) составляет 46,5% (при 600°). Наряду с II образуются циклопентадиен, циклопентен, C_6H_6, следы гексена-1 и стеклообразная масса (по-видимому, полимер II). Газообразные продукты р-ции состоят из 14,5% H_2, 2% CH_4, 2,3% C_2H_6, 10% C_2H_4, 36,2% C_3H_8, 30% $CH_3CH{=}CH_2$, 2% бутена и 3% бутадиена. Полученную смесь анализировали с помощью спектров комб. расс. и хроматермографии. I (т. кип. 75—76°/752 *мм*, $n^{20}D$ 1,4320, d_4^{20} 0,7796) получен из циклогексанола пропусканием при 450—460° над Al_2O_3.

В. Дашунин

36116. **Получение и реакции циклических α,α'-дибром-α,α'-динитрокетонов. Фьюэр, Шеперд, Савидес** (Preparation and reactions of α,α'-dibromo-α,α'-dinitrocyclic ketones. Feuer Henry, Shepherd James W., Savides Christos), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 21, 5768—5770 (англ.)

При бромировании безводн. ди-K-соли 2,5-динитроциклопентанона (I) (суспензию 6,25 *г* I в 70 *мл* абс. эфира при —5° за 1 час обрабатывают р-ром 8 *г* Br_2 в 35 *мл* сухого CCl_4) получен 2,5-дибром-2,5-динитроциклопентанон (II), выход 71%, т. пл. 124—125° (из CCl_4 и из гексана). Аналогичное бромирование ди-K-соли 2,6-динитроциклогексанона привело к 2,6-дибром-2,6-динитроциклогексанону (III), выход 25%, т. пл. 136—137° (из гексана), а бромирование K-соли β-нитро-α-тетралона, т. пл. 280° (разл.; из сп.) — к β-бром-β-нитро-α-тетралону, выход 35,6%, т. пл. 79—79,5° (из гексана). Строение II и III подтверждено элементарным анализом, ИК-спектрами (из ИК-спектра II следует, что NO_2-группы в нем занимают Э-положения, а Br-атомы А-положения) и р-циями раскрытия циклов. Так, при прибавлении II при 0° к 20%-ному р-ру KOH в осадке получен 1,1,4,4-тетрабром-1,4-динитробутан (IV) (выход 56%, т. пл. 99—100°), а в фильтрате получен I, выход 37%. Образование IV происходит и при действии на водн. р-р I лед. CH_3COOH, а затем Br_2 (выход IV 10%), а также при обработке Br_2 р-ра II в лед. CH_3COOH при 0°, выход IV 81%. Предложен механизм бромирования I в щел. среде, приводящего к IV, согласно которому вначале происходит бромирование в одно α-положение, затем — нуклеофильная атака иона OH^- на CO-группу с последующим сдвигом электронов, вызывающим расщепление цикла с образованием промежуточного в-ва $[O_2NCBr(CH_2)_2C({=}NO_2)COO^-]^{3-}3K^+$, которое далее бромируется и декарбоксилируется. При обработке II насыщ. р-ром HCl (газа) в CH_3OH (кипятят 5 мин.) образовалась смесь диметилового эфира 2-бром-2-нитроглутаровой к-ты (V) (выход 23%, т. кип. 91°/0,35 *мм*, т. пл. 67,5—68,0° (из гексана)) и метилового эфира 2,5-дибром-2,5-динитропентановой к-ты (VI), выход 50,6%, т. кип. 125—127°/0,35 *мм*, $n^{20}D$ 1,5120. По мнению авторов, VI получается в результате предварительной протонизации II и последующего действия CH_3OH с образованием полуацеталя, претерпевающего затем раскрытие цикла с потерей протона. Образование же V происходит из VI по механизму, включающему видоизмененную р-цию Нефа. Строение VI доказано омылением метанольным р-ром KOH (кипятят 20 мин.) в 1,4-дибром-1,4-динитробутан (VII) и бромированием его в IV. К суспензии 14,3 *г* ди-Na-соли 1,4-динитробутана в 250 *мл* абс. эфира при 5° по каплям прибавляют р-р 23,85 *г* Br_2 в 32 *мл* $CHCl_3$ и получают VII (выход 80%) в виде смеси кристаллич. в-ва, т. пл. 58—59° (из CH_3OH), и жидкого в-ва, т. кип. 149°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5340 (по-видимому *мезо-* и *dl*-формы). Приведены ИК-спектры II, III, V и VI.

В. Андреев

36117. **Изометилредуктиновая кислота и метилредуктиновая кислота. Хессе, Экснер, Хертель** (Iso-Methylreduktinsäure und Methylreduktinsäure. Hesse Gerhard, Exner Friedrich, Hertel Hasso), Liebigs Ann. Chem., 1957, 609, № 1-3, 57—69 (нем.)

Изучены свойства изометилредуктиновой к-ты (I) и показано, что она имеет строение 1-метилциклопентен-1-диол-2,4-она-3. I получена хлорированием при 50° водн. р-ра 1-метилциклопентен-3-ол-3-она-2 (II) с последующим гидролизом (8 дней при 30°) образующегося 4-хлор-1-метилциклопентен-1-ол-2-она-3 (III) в I, выход 73%, т. пл. 156° (из воды или этилацетата); дисемикарбазон (ди-СК), т. разл. 230° (из водн. сп.); бензилиденовое производное, т. пл. 126—127° (из 90%-ного сп.). Строение I доказано следующими превращениями: а) при восстановлении по Клемменсену I переходит в 2-метилциклопентанон, который получается также при аналогичном восстановлении II; б) I при гидрировании над Pt (из PtO_2) образует с выходом 85% в-во, являющееся 3-метилциклопентанол-2-оном-1 или 2-метилциклопентанолом-5-оном-1 и образующее при окислении α-метилглутаровую к-ту; с 2,4-динитрофенилгидразином это в-во дает озазон, идентичный озазону II; в) при взаимодействии I с CH_2N_2 в присутствии влаги образуется 1-метил-2-метоксициклопентен-1-ол-4-он-3 (IV) [выход 77%, т. кип. 72°/0,3 *мм*, т. пл. 44° (из петр. эф.-этилацетата); СК, т. разл. 195°], не окрашивающийся с р-ром $FeCl_3$; г) взаимодействием I с CH_2N_2 в отсутствие влаги получен 1-метил-4-метоксициклопентен-1-ол-2-он-3 (V) [выход 38%, т. кип. 65—70°/0,1 *мм*, т. пл. 98° (из петр. эф.-этилацетата)], окрашивающийся с р-ром $FeCl_3$; д) при действии $(CH_3)_2SO_4$ на I получена с выходом 70% смесь из 40% V и 60% 1-метил-2,4-диметоксициклопентен-1-она-3 (VI), т. кип. 63—65°/0,5 *мм*; СК, т. пл. 128° (из воды); IV и V с $(CH_3)_2SO_4$ переходят в VI; е) IV при окислении HJO_4 дает 4-формил-3-метил-2-метоксибутен-2-овую к-ту, превращающуюся при дальнейшем окислении $KMnO_4$ в CH_3COCH_2COOH и $CH_3OCOCOOH$, которые при кислотном гидролизе образуют ацетон и $(COOH)_2$; ж) IV при нагревании с избытком $SOCl_2$ образует 4-хлор-1-метил-2-метоксициклопентен-1-он-3, идентичный с полученным из III и CH_2N_2 метиловым эфиром III (выход 55%, т. пл. 15°), который при омылении HCl вновь переходит в IV); з) I при т-ре выше т-ры плавления или при нагревании с неорганич. к-той, или лучше с 1 н. NaOH превращается в метилредуктиновую к-ту (VII). В последнем случае выход VII [в виде моногидрата, т. пл. 48° (из бзл.)] составляет 96%. I может быть оттитрована щелочью как одноосновная

к-та, а при pH 8,5 — р-ром J_2, однако, в отличие от **VII**, взаимодействие с J_2 сводится не к окислению **I**, а к превращению ее в 1-йод-1-метилциклопентанол-4-дион-2,3 (**VIII**) по ур-нию: **I** (анион) + $J_2 \rightleftarrows$ **VIII** + J^-. При подкислении **VIII** гидролизуется в **I**. На основании данных хроматографии на бумаге авторы считают, что **VII** существует в виде двух равновесных десмотропных форм — 1-метилциклопентен-3-диол-3,4-она-2 и 1-метилциклопентен-2-диол-2,3-она-4, переходящих друг в друга через промежуточно образующийся 1-метилциклопентанол-3-дион-2,4. Взаимодействием **IV** со смесью $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COCl получен ацетат **IV**, выход 85%, т. кип. 128°/10 *мм*; СК, т. разл. 175—176°. Аналогично получен ацетат **V**, выход 83%, т. кип. 132—133°/11 *мм*; СК, т. разл. 179—180° (из воды). Приведены кривые УФ-спектров **I** и **VII**. В. Дашунин

36118. Реакция между надуксусной кислотой и α-аралкилиденцикланонами. Уолтон (Reaction of peroxyacetic acid with α-aralkylidenecyclanones. Walton Henry M.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1161—1165 (англ.)

Изучено окисление арилалкилиденцикланонов (АЦ) CH_3COOOH и исследовано влияние кислотности среды на направление этой р-ции. При применении в качестве р-рителя CH_3COOH, содержащей 0,1—0,2% H_2SO_4, окисление приводит к сложным смесям, из которых трудно выделить первичные продукты окисления (ПП); при проведении р-ции в CH_3COOH, к которой добавлено небольшое кол-во CH_3COOK (для нейтр-ции H_2SO_4), наряду с ПП образуются также и продукты их дальнейшего превращения. Наибольший выход ПП получен в CH_3COOH, насыщ. CH_3COOK. В этом случае при окислении АЦ происходит внедрение кислорода между карбонильным атомом углерода и атомом углерода, связанным с арилалкилиденовой группой, приводящее с выходом 60—80% к образованию соответствующих лактонов, которые при омылении дают соответствующие кетокислоты. Окисление проводилось при 30° прибавлением CH_3COOOH к небольшому избытку цикланона в 5—6-кратном кол-ве р-рителя. Перечисляются название исходного АЦ, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С образовавшегося лактона, т. пл. в °С семикарбазона (СК) соответствующей кетокислоты: бензальциклопентанон (**I**), 79—80 [из изопропилового эфира (ИЭ)], [выход соответствующего лактона (**II**) 62%], 162—163,5 (из водн. сп.) [выход кетокислоты 85%]; *о*-хлорбензальциклопентанон (**III**), 113,5—114,5 (из *изо*-C_3H_7OH), —; *п*-хлорбензальциклопентанон (**IV**), 111—112 (из *изо*-C_3H_7OH), —; *п*-анизальциклопентанон (**V**), 72—73 (из *изо*-C_3H_7OH), 157 (из водн. сп.); пиперонилиденциклопентанон, 96—97 (из ИЭ-*изо*-C_3H_7OH), —; бензальциклогексанон (**VI**), 70—71 (из ИЭ), 158—159 (из водн. сп.); *п*-хлорбензальциклогексанон, 103—104 (из *изо*-C_3H_7OH), 163—163,5 (из водн. диоксана); *п*-анизальциклогексанон, 67 (из ИЭ), —; 3-метил-6-бензальциклогексанон, 63,5 (из ИЭ), —; *о*-хлорбензальциклогексанон, 88—89 (из *изо*-C_3H_7OH), 188—189 (разл.; из водн. диоксана); фурфурилиденциклогексанон (**VII**), 137/1,5, 150 (из водн. CH_3OH). Окисление **II** $KMnO_4$ приводит к бензойной и адипиновой к-там. При окислении **I** и **V** CH_3COOOH в CH_3COOH, содержащей небольшое кол-во CH_3COOK наряду с соответствующими δ-лактонами выделены также оксидо-δ-лактоны с т. пл. 80° (из ИЭ) (**VIII**) и с т. пл. 64° (из *изо*-C_3H_7OH), соответственно, образовавшиеся вследствие внедрения кислорода в цикл и одновременного окисления арилалкилиденовой группы. Окисление **II** CH_3COOOH в CH_3COOH, насыщ. CH_3COOK, также приводит к **VIII**, выход 52%, который при омылении дает к-ту с т. пл. 62° (из CCl_4-петр. эф.). **I**, **III** [выход 24%, т. кип. 128/0,15 *мм*; СК, т. пл. 230° (разл.; из водн. диоксана)], **IV** [т. пл. 82° (из *изо*-C_3H_7OH); СК, т. пл. 213—218° (разл.; из водн. диоксана)], **V** [выход 72%, т. кип. 175°/25 *мм*, т. пл. 68—69° (из *изо*-C_3H_7OH)] и фурфурилиденциклопентанон [выход 60%, т. кип. 154°/15 *мм*, т. пл. 59—60° (из ИЭ)] получены взаимодействием эквимолярных кол-в циклопентанона и соответствующего альдегида при ~ 20° в присутствии 1 н. р-ра NaOH в эфире. **VI** (выход 73%) и **VII** (выход 60,5%, т. кип. 103°/0,2 *мм*, т. пл. 46—47°) получены из циклогексанона и соответствующего альдегида в присутствии 1 н. р-ра NaOH при нагревании. Л. Хейфиц

36119. Реакции этинирования. I. Взаимодействие циклогександионов с ацетиленом. Рид, Шмидт (Athinierungsreaktionen. I. Umsetzungen von Cyclohexandionen mit Acetylen. Ried Walter, Schmidt Hans-Joachim), Chem. Ber., 1957, **90**, № 11, 2499—2504 (нем.)

Взаимодействие циклогександиона-1,2 (**I**) с ацетиленидом Na (**II**) в жидком NH_3 [60 *г* **I** в 150 *мл* абс. толуола прибавляют 15—30 мин. при перемешивании к р-ру **II** (из 30 *г* Na) в 700 *мл* жидкого NH_3 и оставляют на 24 часа] приводит к *транс*-1,2-диэтинилциклогександиолу-1,2 (**III**), выход 57%, т. кип. 120—135°/16 *мм*, т. пл. 105° (из бзл.); *бис*-*п*-нитробензоат, т. пл. 248—250° [разл.; из $HCON(CH_3)_2$-сп.]; дибензоат, т. пл. 157° (из этилацетата-петр. эф.). В качестве побочного продукта образуется 1-этинилциклогексанол-1-он-2 (т. кип. 94—96°/15 *мм*; семикарбазон, т. пл. 207°), являющийся главным продуктом при 3—4-часовом взаимодействии **I** с **II**. При действии щел. р-ра KOBr при охлаждении **III** превращается в *транс*-1,2-*бис*-бромэтинилциклогександиол-1,2, выход 30%, т. пл. 116° (из хлф.). Гидрирование **III** в спирте над скелетным Ni приводит к *транс*-1,2-диэтилциклогександиолу-1,2, т. пл. 97° (из лигр.). Превратить **III** действием HCOOH в 2,3-диацетилциклогексадиен-1,3 не удалось, так как даже в жестких условиях (3-часовое нагревание с конц. HCOOH в ампуле при 140° или 24-часовое нагревание в присутствии HgO и метанольного р-ра $BF_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ **III** возвращается неизмененным. Циклогександион-1,4 с **II** в жидком NH_3 (20—24 часа) дает 1,4-диэтинилциклогександиол-1,4 (**IV**) [выход 67%, т пл. 202° (из бзл.-CH_3OH или из воды); диацетат, т. пл. 150—151° (из сп.)], имеющий, по-видимому, *транс*-конфигурацию. Образования моноалкинола в этом случае даже при небольшой продолжительности р-ции не наблюдается. **IV** при частичном гидрировании (Lindlar H., Helv. chim. acta, 1952, **35**, 446) превращается в 1,4-дивинилциклогександиол-1,4, т. пл. 152° (из бзл. или сп.), который при дегидратации под действием $POCl_3$ в C_5H_5N дает 1,4-дивинилциклогексадиен (положение двойных связей в цикле не установлено) (выход 45%, т. кип. 85—86°/15 *мм*), образующий с малеиновым ангидридом соответствующий аддукт, выход 80%, т. пл. 296—297° (разл.; из лед. CH_3COOH). Гидратация **IV** в присутствии солей Hg^{2+} приводит к 1,4-диацетилциклогександиолу-1,4 [выход 55%, т. пл. 184—185° (из этилацетата); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон (*бис*-ДНФГ), т. пл. 293° (разл.; из $HCON(CH_3)_2$)], который при обработке $POCl_3$ в C_5H_5N дает 1,4-диацетилциклогексадиен-1,3 (**V**) [выход 10%, т. пл. 149° (из лигр.); *бис*-ДНФГ, т. пл. 227—228°; дибензальпроизводное, т. пл. 202° (из толуола)], образующийся также с выходом 33% при кипячении **IV** с 98%-ной HCOOH (1 час). Дегидрирование **V** нагреванием с S (30 мин. при 180—190°) приводит к *п*-диацетилбензолу. Циклогександион-1,3 и щавелевоянтарный эфир с C_2H_2 не реагируют. Л. Хейфиц

36120. Синтез изомерных замещенных циклогександионов. Матту, Манка (Sintesi di cicloesandioni isomeri sostituiti. Mattu F., Manca M. R.), Chimica, 1957, **33**, № 7, 284—289 (итал.)

Конденсацией 2 молей $C_6H_5CH_2CH_2CHO$ с 1 молем

циклогександиона-1,2 (I) в присутствии 4%-ного водн. КОН получен 3,6-ди-(3′-фенилпропилиден)-циклогександион-1,2 (II), т. пл. 185—188° (из сп.). Аналогично из 2 молей $C_6H_5CH=CHCHO$ (III) и 1 моля I образуется 3,6-ди-(циннамилиден)-циклогександион-1,2 (IV), выход 60—65%, т. пл. 184—187° (из сп.). Выход IV возрастает до 76% при проведении р-ции в присутствии CH_3ONa. При взаимодействии I или 3 молей III с 1 молем циклогексадиона-1,3 (V) в присутствии водн. КОН или CH_3ONa наряду с коричной к-той (VI) и в-вом с т. пл. 256—258° (из CH_3OH) образуется, в основном, 1-фенил-3-ди-(2′,6′-диоксоциклогексил)-пропен-1 (VII), т. пл. 216° (из CH_3OH). При конденсации 2 молей III с 1 молем V, кроме VI и VII, образуется в-во с т. пл. 223° (из CH_3OH) (VIII). При взаимодействии 1 моля циклогександиона-1,4 (IX) с 4 молями III получается, по-видимому, продукт конденсации 1 моля III с 2 молями IX с т. пл. 255° (из сп.) (X), а не ожидаемый 2,3,5,6-тетрациннамилиденциклогександион-1,4 или 2,3,6,7-тетрабензилантрахинон-9,10. Это подтверждается сравнением УФ-спектров X, антрахинона и пентаценхинона-6,13 (XI), полученного конденсацией IX с фталевым диальдегидом в присутствии CH_3ONa. Приведены кривые УФ-спектров II, IV, VI—VIII, X и XI. В. Дашунин

36121. **Образование продуктов реакции Дикмана в условиях ацилоиновой конденсации. Конкуренция между двумя реакциями. Гарднер, Хейнс, Брандон** (Formation of Dieckmann reaction products under acyloin conditions. Competition of the two reactions. Gardner Pete D., Haynes G. Rufus, Brandon Richard L.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1206—1210 (англ.)

Показано, что ацилоиновые конденсации диэтилового эфира γ,γ-этилендиоксипимелиновой к-ты (I) и этилового эфира лактона γ-оксипимелиновой к-ты (II) в условиях, благоприятных для ацилоиновой конденсации диэтилового эфира себациновой к-ты (III), приводит к продуктам р-ции Дикмана. К 184 *г* стабилизованной олеатом Na (1%) 40%-ной суспензии Na в ксилоле, разб. 1 *л* ксилола, при перемешивании со скоростью 20 000 об/мин за 75 час. прибавляют 140,0 *г* I, кипятят 1 час, охлаждают до 0°, прибавляют за 1 час р-р 210 *г* CH_3COOH в 300 *мл* эфира, разбавляют водой и получают смесь 2-карбэтокси-4,4-этилендиоксициклогексанона (IV) [выход 32%, т. пл. 52—53° (из петр. эф.)] и 4,4-этилендиоксициклогексанона (V), выход 2,0 *г*, т. кип. 120—125°/1,5 *мм*, т. пл. 73—74° (из петр. эф.); дает 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) циклогександиона-1,4, т. пл. 240,0—240,5° (из C_5H_5N). IV при гидролизе 6 н. HCl (100°, 5 мин.) превращается в 2-карбэтоксициклогександион-1,4, который при обработке фенилгидразином (VI) дегидрируется и образует пиразолон (VII), т. пл. 243—243,5° (из *н*-C_3H_7OH). При использовании в аналогичном опыте свежеприготовленной (при перемешивании со скоростью 12000 об/мин) суспензии Na в ксилоле получают 15,1% IV и 11,8% V. К р-ру 13,5 *г* Na в 1 *л* жидкого

C_6H_5NHN … $N—C_6H_5$ VII

NH_3 за 7 час. прибавляют р-р 32,4 *г* I в 200 *мл* эфира и получают 1,2 *г* V и 0,4 *г* в-ва невыясненного строения с т. пл. 117—118° (из этилацетата-циклогексана). К 180 *г* 40%-ной стабилизованной суспензии Na в ксилоле, разб. 1 *л* ксилола, за 65 час. прибавляют 98,0 *г* II и получают 2-карбэтокси-4-оксициклогексанон (VIII), выход 7%, т. кип. 113—118°/0,15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4920; не образует 3,5-динитробензоата (полимеризуется); при действии избытка VI дает смесь VII и ожидаемого пиразолона нормального строения (IX), т. пл. 216—217° (из воды). В условиях р-ции Дикмана (к суспензии *трет*-C_4H_9ONa (из 19,6 *г* Na) в 1 *л* ксилола за 30 час. прибавляют р-р 68,0 *г* II в 200 *мл* ксилола) получают VIII с выходом 13,2%. Способность IV и VIII к окислению с образованием VII при действии VI обусловлена присутствием карбэтоксигруппы, так как 4-оксициклогексанон (получен восстановлением V $NaBH_4$ с последующим гидролизом) с VI в обычных условиях дает нормальный фенилгидразон, а в более жестких (кипятят 3 часа в смеси CH_3COOH и небольшого кол-ва спирта) образует 4-окси-2,3,4,5-тетрагидрокарбазол (X), т. пл. 148,5—149,5° (из водн. CH_3OH и этилацетата-петр. эф.). В подтверждение прежней работы (Knight J. D., Cram D. J., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4136) при ацилоиновой конденсации диэтилового эфира пимелиновой к-ты в присутствии свежеприготовленной суспензии Na в ксилоле получена смесь пимелоина (XI) и циклогептандиона-1,2 (XII) [выход 23%; семикарбазон (СК), т. пл. 189,5—190,5°], а также 1-оксиметилциклогексанол (XIII), выход 0,2 *г*, т. пл. 76,0—76,5°. В присутствии стабилизованной суспензии Na получена смесь XI и XII [выход 14,5%; фенилозазон, т. пл. 136—137°; СК (в отличие от предыдущего опыта), т. пл. 187—189°] и циклогексанон, выход 13%. Авторы полагают, что аномальное поведение I и II в ацилоиновых конденсациях является следствием повышенной поляризации CO-групп в них. К 92 *г* 50%-ной суспензии Na в 700 *мл* ксилола прибавляют 129,0 *г* III и получают себацоин [выход 41%, т. пл. 36—38° (из эф.-петр. эф.)] и 0,10 *г* в-ва с т. пл. 125—126,5° (из этилацетата), которое имеет строение циклододекандиол-2,12-диона-1,11 или циклододекандиол-2,11-диона-1,12. К р-ру 145,0 *г* диэтилового эфира γ-кетопимелиновой к-ты в 200 *мл* спирта за 45 мин. прибавляют при 0° р-р 15,2 *г* $NaBH_4$ в 500 *мл* спирта, перемешивают 5 час., обрабатывают избытком 10%-ной HCl, 500 *мл* эфира и 100 *мл* насыщ. р-ра NaCl и получают II, выход 65,2%, т. кип. 120—125°/0,10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4511; ДНФГ, т. пл. 166—167° (из сп.). Приведены УФ-спектры VII и X и ИК-спектры VII—X и XIII.

В. Андреев

36122. **Циклодегидратация 2-(γ-фенилпропил)-циклогептанона. Гуч, Саха, Джонсон** (The cyclodehydration of 2-(γ-phenylpropyl)-cycloheptanone. Gutsche C. David, Saha N. N., Johnson Herbert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4441—4448 (англ.)

С целью синтеза октагидродеметоксидезоксидезацетамидоколхицина осуществлена циклодегидратация 2-[γ-(3′,4′,5′-триметоксифенил)-пропил]-циклогептанона (I) под влиянием полифосфорной к-ты (30 мин. при 120—130°), при которой получена неисследовавшаяся смесь в-в, выход 30%, т. кип. 160—163°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5713. Для выяснения направления р-ции проведена циклодегидратация (2,5 часа при 200° или 24 часа при 100°) модельного соединения — 2-(γ-фенилпропил)-циклогептанона (II), причем получена смесь в-в (выход 45%, т. кип. 96—98°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5548), при фракционной разгонке или хроматографировании (на Al_2O_3) которой выделены 1-циклогексилтетралин (III) (выход 65%), 2-циклогексилнафталин (IV) (выход 25%) и (с общим выходом 10%) 2-циклогексилтетралин (V), 1-циклогексилнафталин (VI), в-во состава $C_{16}H_{16}$ неустановленного строения (VII) с т. пл. 91—92° (из CH_3OH) и ряд неизученных соединений. Строение III—VI доказано синтезом. Изучена также циклизация 2-(γ-фенилпропил)-циклогептанола (VIII), приведшая к III. Предложен ионный механизм образования III и VI из II. Смесь 53,0 *г* 1-хлор-3-(3′,4′,5′-триметоксифенил)-пропана, 31,8 *г* KCN, 1,5 *г* KJ, 210 *мл* спирта и 80 *мл* воды кипятят 14 час., упаривают вдвое,

выливают в воду и получают γ-(3,4,5-триметоксифенил)-бутиронитрил (выход 88%, т. кип. 150—160°/0,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5263), гидрирование которого в смеси спирта и 28%-ного NH_4OH над скелетным Ni при 2,5 *ат* привело к δ-(3,4,5-триметоксифенил)-бутиламину (**IX**), выход 84% (при восстановлении $LiAlH_4$ выход 51%), т. кип. 137—139°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5292; пикрат, т. пл. 172—173° (из воды). Обработкой хлоругольным эфиром по описанному методу (Синтезы органич. препаратов, М., Изд-во ин. лит., 1949, сб. 2, 587) **IX** превращен в этиловый эфир N-[δ-(3,4,5-триметоксифенил)-бутил]-карбаминовой к-ты (выход 100%, $n^{25}D$ 1,5150), нитрозированный затем известным методом (Синтезы органич. препаратов, М., Изд-во ин. лит. 1949, сб. 2, 376) в этиловый эфир N-нитрозо-N-[δ-(3,4,5-триметоксифенил)-бутил]-карбаминовой к-ты (**X**), выход 98%. К перемешиваемой смеси 30 *г* циклогексанона (**XI**), 80 *мл* абс. CH_3OH и 5 *г* K_2CO_3 при 25° за 45 мин. прибавляют 67,0 *г* **X**, выдерживают 4 часа, фильтруют и в фильтрате получают I, выход 62%, т. кип. 172—175°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5286; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 140—141° (из петр. эф.). Аналогично из δ-фенилбутиламина приготовляют этиловый эфир N-(δ-фенилбутил)-карбаминовой к-ты (выход 91%, т. кип. 120—122°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5060), нитрозированный затем в этиловый эфир N-нитрозо-N-(δ-фенилбутил)-карбаминовой к-ты (выход 100%), 73,0 *г* которого обрабатывают 40 *г* **XI**, 100 *мл* CH_3OH и 10 *г* K_2CO_3 и получают **II**, выход 74,5%, т. кип. 124—125°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5212; ДНФГ, т. пл. 120—121° (из сп.); из головных фракций выделен δ-этоксибутилбензол, т. кип. 55°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4917. Синтез III осуществлен следующим образом. По р-ции Реформатского из 28 *г* гексагидробензофенона (**XII**), 37 *г* $BrCH_2COOC_2H_5$ и 14,6 *г* Zn приготовляют этиловый эфир β-окси-β-фенил-β-циклогексилпропионовой к-ты [выход 93%, т. пл. 57—57,5° (из сп.)], дегидратированный $SOCl_2$ в C_5H_5N в соответствующий ненасыщ. эфир (т. кип. 155—158°/0,9 *мм*), который при гидрировании над 10%-ным Pd/C при 2 *ат* и последующем омылении дал β-фенил-β-циклогексилпропионовую к-ту (**XIII**), выход 80%, т. пл. 99—100° (из водн. сп.). Р-цией Арндта — Эйстерта **XIII** превращена в γ-фенил-γ-циклогексилмасляную к-ту [выход 71%, т. пл. 101—102° (из петр. эф.)], циклизованную действием безводн. HF в 4-циклогексилтетралон-1 (**XIV**) [выход 85%, т. кип. 128—130°/0,06 *мм*, $n^{25}D$ 1,5640; ДНФГ, т. разл. 234—234,5° (из этилацетата)], который при гидрировании над 10%-ным Pd/C в этилацетате в присутствии 70%-ной $HClO_4$ дал **III**, выход 91%, т. кип. 101—102°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5464. С целью синтеза **III** проведена также конденсация Штоббе **XII** (18,8 *г*) с диметилсукцинатом (73 *г*) в присутствии *трет*-C_4H_9OK (из 16,8 *г* K и 400 *мл* *трет*-C_4H_9OH) по описанному методу (Органич. р-ции, М., Изд-во ин. лит., 1953, сб. 6, 49), приведшая к β-карбометокси-γ-фенил-γ-циклогексилвинилуксусной к-те (**XV**) (или ее изомеру по положению двойной связи) [выход неочищ. в-ва 102%, т. пл. 120—121° (из петр. эф.-бзл.)], при попытке декарбоксилирования которой действием P и HJ образовалась γ-фенил-γ-циклогексилпараконовая к-та (**XVI**), т. пл. 182—182,5° (из водн. CH_3OH). При омылении **XV** получена β-карбокси-γ-фенил-γ-циклогексилвинилуксусная к-та [выход 94%, т. пл. 153—154° (из петр. эф.-этилацетата)], которая при попытке декарбоксилирования нагреванием с $KHSO_4$ (1 час при 160—180°) превратилась в α-(β-фенил-β-циклогексил)-метиленянтарный ангидрид (**XVII**), выход 73%, т. пл. 130—130,5° (из CH_3OH). Восстанавливают **II** $LiAlH_4$ и получают VIII (выход 89%, т. кип. 132—134°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5272), р-р 2,71 *г* которого в 20 *мл* CS_2 при 10° обрабатывают 2,00 *г* безводн. $AlCl_3$ и получают **III**, выход 76%. Ацетилированием **III** CH_3COCl в присутствии $AlCl_3$ в CS_2 получают ацетильное производное **III**, выход 100%; ДНФГ (два изомера), т. пл. 239—240° (из сп.-этилацетата) и т. пл. 177—178° (из сп.-этилацетата). **V** синтезируют следующим образом. По известному методу (Johnson W. S. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3021) из **XI** и диэтилсукцината приготовляют β-карбэтокси-β-циклогексенилпропионовую к-ту, которую гидрированием, омылением и обработкой $(CH_3CO)_2O$ превращают в циклогексилянтарный ангидрид (т. пл. 35—36°), р-р которого в C_6H_6 обрабатывают $AlCl_3$ при 5—10° и получают α-циклогексил-β-бензоилпропионовую к-ту (**XVIII**) [выход 73%, т. пл. 125—126° (из бзл.-гексана)] и β-циклогексил-β-бензоилпропионовую к-ту (**XIX**), выход 13%, т. пл. 99—100° (из бзл.-гексана). Восстановлением по Хуан — Минлону **XVIII** переводят в α-циклогексил-γ-фенилмасляную к-ту (выход 68%, т. кип. 174—175°/0,15 *мм*, т. пл. 59—60°), при обработке безводн. HF, давшую 2-циклогексилтетралон-1 (**XX**) [выход 83%, т. кип. 140°/0,13 *мм*, $n^{25}D$ 1,5547; ДНФГ, т. пл. 231—231,5° (из сп.-этилацетата)], который гидрируют над 10%-ным Pd/C в присутствии $HClO_4$ и получают **V**, выход 80%, т. кип. 132—134°/0,6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5413. Ацетильное производное **V** дает два изомерных ДНФГ с т. пл. 247—248° (из сп.-этилацетата) и с т. пл. 187—188° (из сп.-этилацетата). Из **XIX** после восстановления и циклизации получают 3-циклогексилтетралон-1, выделенный в виде ДНФГ, т. пл. 235—236° (разл.; из сп.-этилацетата). 1,0 *г* **III** и 0,7 *г* 5%-ного Pd/C нагревают 5 час. при 235—258° и получают **VI**, выход 0,25 *г*, $n^{25}D$ 1,6005; пикрат, т. пл. 126—127°; тринитробензолат (ТНБ), т. пл. 118—119°. К перемешиваемой смеси 6,79 *г* 2-бромнафталина, 1,59 *г* Mg и 50 *мл* эфира за 30 мин. прибавляют р-р 3,58 *г* C_2H_5Br в 15 *мл* эфира, выдерживают 3 часа, прибавляют р-р 6,44 *г* **XI** в 25 *мл* эфира, кипятят 3,5 часа, неочищ. продукт р-ции перегоняют над 3 *г* $KHSO_4$ и получают 2-циклогексенилнафталин [выход 59%, т. кип. 135°/0,06 *мм*, т. пл. 60—60,5° (из CH_3OH)], который при гидрировании над 10%-ным Pd/C дал **IV**, выход 89%, т. кип. 150—152°/0,65 *мм*, $n^{25}D$ 1,5955; пикрат, т. пл. 98—103°; ТНБ, т. пл. 122—123° (из CH_3OH). Смесь 1,0 *г* **III** и 0,3 *г* 10%-ного Pd/C нагревают 10,5 часа при 235—310° и получают 1-фенилнафталин (**XXI**), выход 0,6 *г*. Смесь 0,5 *г* **V** и 0,2 *г* 10%-ного Pd/C нагревают 3 часа при 260—330° и получают 2-фенилнафталин (**XXII**), выход 0,3 *г*. При дегидрировании 2,67 *г* продукта циклизации **II** (2,5 часа, 390°) получают 1,30 *г* **VI** и 0,50 *г* **XXII**. Смесь 40 *мг* **VII** и 20 *мг* 10%-ного Pd/C нагревают 3 часа при 260—300° и получают в-во состава $C_{16}H_{12}$ (**XXIII**), т. пл. 107—108° (из сп.); ТНБ, т. пл. 168—169° (из сп.). Приведены УФ-спектры **III**—**VII**, **XXI**—**XXIII**, продуктов циклизации **I** и **II** и ИК-спектры **III**—**VI**, **XIV**, **XVI**, **XVII**, **XX** и продуктов циклизации **I** и **II**. В. Андреев

36123. 6-Метилбицикло-[5, 3, 0]-децен-7-он-9-ил-(8)-уксусная кислота и родственные соединения. Ислам, Земайти (6-Methylbicyclo [5 : 3 : 0] dec-7-en-9-one-8-acetic acid and related compounds. Islam A. M., Zemaity M. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 6023—6024 (англ.)

Конденсацией 2-метилгептанона с фурфуролом (выдерживают ~12 час. при ~20° смесь эквимолярных кол-в исходных в-в и 10%-ного р-ра CH_3ONa в CH_3OH) получен 7-фурфурилиден-2-метилциклогептанон (I), выход 75%, т. кип. 118°/0,6 *мм*. Путем расщепления фуранового кольца (кипячением со спирт. р-ром HCl) из **I** была приготовлена δ-(2-кето-3-метилциклогептил)-γ-кетовалериановая к-та (**II**), выход 28%, т. пл. 118—120° (из петр. эф.). Внутримолекулярная альдольная конденсация **II** (смесь 2 *г* **II** и 100 *мл* 5%-ного водн. р-ра KOH кипятят 3 часа) привела к 6-метилбицикло-[5,3,0]-децен-7-он-9-ил-(8)-уксусной к-те (**III**), выход

80%, т. пл. 110° (из петр. эф.). Аналогично синтезированы 7-фурфурилиден-2,2-дифенилциклогептанон (IV), 6-фурфурилиден-2-метилциклогексанон (V), 6-фурфурилиден-2,2-дифенилциклогексанон (**VI**), 2,6-дифурфурилиден-4-метилциклогексанон (**VII**) и 2,7-дифурфурилиденциклогептанон (**VIII**). Приведены выход в % и т. пл. в °С: **IV** 50, 114 (из петр. эф.); **V** 84, 51 (из петр. эф.); **VI** 66, 102 (из петр. эф.); **VII** 70, 130 (из сп.); **VIII** 80, 100 (из сп.). Расщеплением фуранового кольца в **V** и **VI** приготовлены соответственно δ-(2-кето-3-метилциклогексил)-γ-кетовалериановая к-та (**IX**) [выход 22%, т. пл. 108—110° (из петр. эф.)] и δ-(2-кето-3,3-дифенилциклогексил)-γ-кетовалериановая к-та (**X**), выход 29%, т. пл. 128° (из петр. эф.). В аналогичных условиях **IV** вернулся неизмененным, а **VII**, **VIII** и дифурфурилиденовое производное циклогексанона дали только смолистые продукты. Внутримолекулярной альдольной конденсацией **IX** и **X** превращены соответственно в 5-метилбицикло-[4,3,0]-нонен-6-он-8-ил-(7)-уксусную к-ту (**XI**), выход 75%, т. пл. 95° (из петр. эф.), и в 5,5-дифенилбицикло-[4,3,0]-нонен-6-он-8-ил-(7)-уксусную к-ту (**XII**), 72%, 178—180° (из сп.). Приведены УФ-спектры **III**, **XI** и **XII**.

В. Андреев

36124. **Синтез многочленных циклов. Оки** (Oki Michinori), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, **15**, № 10, 518—527 (японск.)

Обзор. Библ. 98 назв.

36125. **Синтезы азуленоидов из тропоноидов. Нодзоэ** (Nozoe Tetsuo), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, **15**, № 10, 497—509 (японск.)

Обзор. Библ. 38 назв.

36126. **Фенилирование ароматических соединений фенилазотрифенилметаном и другими соединениями, являющимися источниками фенильных радикалов. Хёйсген, Грейши** (Phenylierungen aromatischer Verbindungen mit Phenyl-azo-triphenylmethan und anderen Phenylgeneratoren. Huisgen Rolf, Grashey Rudolf), Liebigs Ann. Chem., 1957, **607**, № 1—3, 46—59 (нем.)

Фенилирование хлорбензола (**I**) и нафталина (**II**) фенилазотрифенилметаном (**III**) протекает аналогично (с точки зрения правила ориентации) фенилированию бензолдиазоацетатом (нитрозоацетанилидом) (**IV**) или перекисью бензоила (**V**). Соотношение изомеров при фенилировании **II** с помощью **IV** зависит от р-рителя. Этот факт авторы объясняют сольватацией или образованием молекулярных соединений радикального агента с р-рителем. Р-р 0,1 моля **III** в 5 молях **I** нагревают в атмосфере N_2 4 часа при 45 ± 2° и 20 час. при 55 ± 2°; избыток **I** отгоняют при 50 *мм*, осадок многократно кипятят с небольшим кол-вом CH_3OH, получают 12,55 *г* $(C_6H_5)_3CH$; из фильтрата выделяют 19,7 *г* в-ва с т. кип. 140—260° (т-ра бани)/11 *мм*, которое кипятят 14 час. с 200 *мл* 2 н. HNO_3 и 50 *мл* лед. CH_3COOH (после 8 час. добавляют 7 *мл* конц. HNO_3), получают 9,5 *г* в-ва (т кип. 136—148°/11 *мм*), содержащего 92% хлордифенилов (ХД), выход 46%; содержание орто-, мета- и пара-изомеров 58,2, 27,5, и 14,3% соответственно. Растворяют 0,128 моля **IV** в 6 молях I, выдерживают 1 час при 15°, оставляют на 20 час. при ~ 20°, отгоняют **I** и CH_3COOH в вакууме, остаток перегоняют при 10 *мм* и т-ре бани 260°, получают 20,6 *г* масла, которое кипятят 3,5 часа с 50 *мл* конц. HCl в 70 *мл* спирта, отгоняют спирт, экстрагируют C_6H_6, получают 13,6 *г* в-ва, которое содержит 95% ХД, выход 50%; содержание орто-, мета- и пара-изомеров 57,4, 28,2 и 14,4%. К 6 молям **I** при 80 ± 2° в течение 10 час. прибавляют 0,12 моля **V** и нагревают 80 час. при 80°, получают в-во с 90,5%-ным содержанием ХД, выход 58%; содержание орто-, мета- и пара-изомеров 55,2, 27,2 и 17,6%. Смесь 0,12 моля **III**, 1,2 моля **II** и 3 моля абс. C_6H_6 нагревают 5 час. при 45—55°, фильтруют, отгоняют **II** до 160° (т-ра бани)/ /11 *мм*, остаток разгоняют, получают 35,05 *г* $(C_6H_5)_3CH$ и смеси фенилнафталинов (ФН), т. кип. 165—245° (т-ра бани)/11 *мм*; неочищ. продукт содержит 32,9% ФН, выход 47%; содержание 1-фенилнафталина (**VI**) 79,8%, 2-фенилнафталина (**VII**) 20,2%. Р-цию 0,129 моля **IV** (96,1%-ный), с 1,2 моля **II** в 3 молях C_6H_6 проводят при 15—25° в течение 24 час. Продукт перегоняют в вакууме, получают 23,5 *г* в-ва, которое кипятят 4 час. с 50 *мл* конц. HCl в 60 *мл* спирта и получают 15,2 *г* масла, т. кип. 180—190°/11 *мм*, содержащего 89% ФН, выход 49%, содержание **VI** и **VII** 79,1 и 20,9%. К р-ру 1,2 моля **II** в 3 молях абс. C_6H_6 при 80° прибавляют за 10 час. 30 *г* **V**, смесь нагревают 80 час. при 80°, получают 8,45 *г* в-ва, т. кип. > 97°/11 *мм*, содержащего 81,2% ФН, выход 26%; содержание **VI** 84,2%, **VII** 18,8%, а также 1,8 *г* смеси нафтолов, т. кип. 160°/11 *мм*, содержащие 76% α-нафтола и 24% β-нафтола. При р-ции 0,13 моля **IV** (96%-ный) с 1,2 моля **II** в 3 молях C_5H_5N получают 3,1 *г* фенилпиридина (ФП), т. кип. 137—160°/11 *мм*, и 13,5 *г* в-ва, содержащего 97,3% ФН, выход 49%; содержание **VI** 71,6%, **VII** 28,4%. При проведении р-ции в других условиях получают (перечислены кол-во **IV** в молях, кол-во **II** в молях, р-ритель, его кол-во в молях, выход ФН в %, содержание **VI** в %, содержание **VII** в %): 0,183, 1,8, $ClCH_2CH_2Cl$, 6,35, 63, 83,5, 16,6; 0,132, 1,2, CH_3COCH_3, 3,4, 50, 81,3, 18,7; 0,115, 0,25, C_6H_6, 2,69, —, 79,5, 20,5; 0,13, 1,2, C_6H_6, 3, 49, 79,1, 20,9; 0,105, 1, $HCON(CH_3)_2$, 2,5, 34, 75,9, 24,1; 0,231, 1,2, циклогексан, 6,9, 13, 72,1, 27,9; 0,12, 0,25, C_5H_5N, 2,75, 19, 70,7, 29,3; 0,543, 1,41, C_5H_5N, 7,38, 35, 72,3, 27,7. Для исследования конкурирующего фенилирования проведены следующие опыты. Проводят р-цию 31,5 *г* (3,2 моля) **IV** с 3 молями C_6H_6 и 3 молями C_5H_5N при 20° 24 часа, получают 7,76 *г* дифенила и 7,4 *г* ФП, т. кип. 135—160°/13 *мм*, константа конкуренции (КК) 1,04; при р-ции 0,097 моля **IV** с 3 молями C_6H_6 и 1 молем C_5H_5N получают 5,86 *г* дифенила и 2,02 *г* ФП, КК 0,97. При р-ции **IV** с $CH_3OC_6H_5$ получают смесь метоксидифенилов, выход 49%, т. кип. 140—160°/12 *мм*; при разложении 0,117 моля **IV** в смеси 2 молей C_5H_5N и 2 молей $CH_3OC_6H_5$ получают 3,68 *г* ФП и 8,79 *г* метоксидифенилов, общий выход 62%. При разложении **IV** в $C_6H_5NO_2$ получают смесь нитродифенилов, выход 49%, т. кип. 180—220°/12 *мм*; при разложении (24 часа) 0,054 моля **IV** в смеси 2 молей C_5H_5N и 2 молей $C_6H_5NO_2$ получают 1,02 *г* ФП и 4,01 *г* нитродифенилов, общий выход 49%, КК 3,1.

Г. Швехгеймер

36127. **Реакции α-метилстирола при каталитическом влиянии натрия. Колобельский, Пайнс** (Reaction of α-methylstyrene catalyzed by sodium. Kolobielski Marjan, Pines Herman), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 21, 5820—5825 (англ.)

Нагревание (24 часа, 160—194°) 53 *г* α-метилстирола (**I**) со смесью натрия и бензилнатрия, приготовленной из 2 *г* Na и 1,5 *мл* *о*-хлортолуола в 13 *мл* толуола (см. РЖХим, 1957, 30760), приводит к смеси соединений, из которой выделено 18% по весу кумола (**II**) 2,4% *п*-терфенила (**III**) и 32% 1-метил-1,3-дифенилциклопентана (**IV**), а также ~ 13% димера и 19% тримера (**V**), строение которых не установлено. Нагревание **I** с Na при 125, 160 и 230° приводит к тем же соединениям, причем с повышением т-ры выход **II**, **III** и **IV** возрастает, а выход **V** уменьшается. Предложен цепной механизм превращения **I** в **II**, **III** и **IV**, основанный на переносе водорода и включающий, в качестве первой ступени, образование карбаниона, возникающего при отнятии протона в аллильном радикале **I**. Синтезирован 2,5-дифенилгексадиен-1,5 (**VI**),

являющийся, по-видимому, промежуточным соединением при образовании **III**. При нагревании **VI** с натрий — бензилнатрием с выходом до 40% образуется **III**. Одним из путей образования **II** может быть взаимодействие между **I** и циклопентилкарбанионом (из **IV**). Возможность переноса водорода с карбаниона на олефин подтверждена р-цией между **I** и α-лимоненом, в результате которой получены **II** и *n*-цимол. К 0,23 *г-атома* Mg в 30 *мл* эфира прибавляют 0,21 моля смеси $C_6H_5C(CH_3)=CHBr$ (**VII**) и $C_6H_5C(CH_2Br)=CH_2$ в 70 *мл* эфира, вносят 1 *г* безводн. Cu_2Cl_2 и еще 0,21 моля смеси бромидов в 70 *мл* эфира, кипятят 10 час. и выливают в смесь льда и NH_4Cl; при фракционировании, наряду с **I**, **VII** и 2-фенилпропионовым альдегидом, получают **VI** (фракция с т. кип. 145—150°/2 *мм*, 16,8 *г*), т. пл. 47—48°, и 2,5-дифенилгексадиен-2,4 (фракция с т. кип. 150—160°/2 *мм*, 2,1 *г*), т. пл. 138—139° (из *н*-гексана). При озонолизе и каталитич. гидрировании **VI** получают соответственно 1,4-дифенилбутандион-1,4, т. пл. 144—145° (из сп.), и 2,5-дифенилгексан. Строение **IV** подтверждено его синтезом по схеме: 3-фенилциклопентанон (**VIII**) → 1-метил-3-фенилциклопентанол (**IX**) → 3-(или 4)-фенил-1-метилциклопентен (**X**) → **IV**. Полученный при гидрировании 3-фенилциклопентен-2-она-1 в присутствии 10%-ного Pd/C **VIII** (25 *г*) обрабатывают р-ром CH_3MgBr, получают **IX**, выход 95%, т. кип. 121—124°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5365, d_4^{20} 1,0235. Смесь 25 *г* **IX**, 50 *мл* толуола, 25 *мл* ксилола и 5 *г* $KHSO_4$ кипятят 18 час. с отгонкой образующейся воды (2,5 *мл*), получают **X**, выход 87%, т. кип. 88—90°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5332. К 40 *мл* безводн. HF медленно прибавляют при 0—5° р-р 15 *г* **X** в 25 *мл* C_6H_6 и выливают на лед; при фракционировании, наряду с 1-метил-3-фенилциклопентаном (выход 36%), 1-метил-3-фенилциклопентадиеном-2,4 и 1-метил-3-фенилциклопентадиеном-3,5 (общий выход диенов 23%), получают **IV**, выход 2 *г*, т. кип. 145°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5720. Приведены максимумы УФ-спектров синтезированных соединений.

А. Травин

36128. Окисление некоторых α-замещенных производных спиртов методом Оппенауера. Станек, Жемличка (Die oppenauersche Oxydation einiger substituierter Alkoholderivate. Staněk J., Žemlička J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 5, 1452—1456 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1958, 11246.

36129. Некоторые производные и продукты превращения хинита. Принс (Einige Derivate und Umwandlungsprodukte des Chinits. Prins D. A.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 6, 1621—1627 (нем.; рез. англ.)

Из хинита (**I**) синтезирован монобензиловый эфир **I** (**II**), который удалось разделить на *цис-* и *транс*-изомеры в виде *n*-нитробензоата **II** (**III**). При окислении **II** дал 4-бензоксициклогексанон (**IV**), из которого получен метиловый эфир 5-бензокси-2-оксоциклогексилуксусной к-ты (**V**). Метансульфонат **II** (**VI**) и *n*-толуолсульфонат **II** (**VII**), а также 1-бензоил-4-тозилхинит (**VIII**), превращены соответственно в 4-бензоксициклогексен-1 (**IX**) и в 4-бензоилоксициклогексен-1 (**X**). При окислении из **X** образовался 4-бензоилокси-1,2-*транс*-диоксициклогексан (**XI**), строение которого подтверждено тем, что при действии $LiAlH_4$ на α-окись **X** с последующим бензоилированием получен *транс*-ди-O-бензоилхинит (**XII**). 4-Бензоилоксициклогексанон (**XIII**) превращен в этиленкеталь 4-оксициклогексанона (**XIV**) и далее в моноэтиленкеталь циклогександиона-1,4 (**XV**). Из **XIII** также получен метиловый эфир 5-бензоилокси-2-оксоциклогексилуксусной к-ты (**XVI**). Приведены данные УФ- и ИК-спектров синтезированных в-в. К кипящему р-ру 58 *г* неочищ. **I** в 400 *мл* диоксана за 15 мин. прибавлено 11,5 *г* Na и после кипячения 4 часа прибавлена за 10 мин. при 20° смесь 59 *мл* $C_6H_5CH_2Br$ и 60 *мл* диоксана; после кипячения 18 час. и добавления 50 *мл* CH_3OH получено 52,7 *г* **II**, т. кип. 101—103°/0,02 *мм*, $n^{24}D$ 1,5336; *цис*-изомер **III**, т. пл. 83—85° (из эф.-петр. эф.); *транс*-изомер **III**, т. пл. 114—116°; бензоат, т. пл. 70—71° (из эф.-петр. эф.); **VI**, т. пл. 72—74° (из CH_3OH); **VII**, т. пл. 73—75° (из CH_3OH). Также выделен дибензиловый эфир **I**, т. кип. 161—163°/0,05 *мм*, $n^{23}D$ 1,5506. К р-ру 103 *г* **II** в 75 *мл* лед. CH_3COOH за 5 час. при 0—3° прибавлен р-р 60 *г* CrO_3 в 40 *мл* воды и 80 *мл* CH_3COOH; через 16 час. прибавлен CH_3OH, затем 1 *л* воды и выделено 64,7 *г* **IV**, т. кип. 118—120°/0,14 *мм*, 117—119°/0,1 *мм*, $n^{24}D$ 1,5282, $n^{28}D$ 1,5273; семикарбазон, т. пл. 155—157° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 126—128° (из сп.). Такие же результаты получены при окислении **II** комплексом CrO_3-C_5H_5N в C_5H_5N. Р-р енамина (из 33 *г* **IV** и 42 *мл* пирролидина) в 110 *мл* диоксана обработан 29,6 *г* $BrCH_2COOCH_3$ (4 часа, кипячение); образовался **V**, выход 27,7 *г*, т. кип. 152—154°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5175; семикарбазон, т. пл. 179—181°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 127—128°; к-та, т. пл. 108—110°; семикарбазон к-ты, т. пл. 184—186° (из CH_3OH). При кипячении 2 часа **VI** в коллидине получен **IX**, т. кип. 77—79°/0,08 *мм*, $n^{23}D$ 1,5293, $n^{26}D$ 1,5278. **IX** также образовался при хроматографировании **VII** на «не щел.» Al_2O_3. Из 4-бензоилхинита получены *цис*-изомер **VIII**, т. пл. 82—84° (из эф.-петр. эф.), и *транс*-изомер **VIII**, т. пл. 150—151° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), в соотношении 1 : 5, общий выход 90%. Аналогично **VI** и **VII** обе формы **VIII** превращены в **X**, т. кип. 80°/0,09 *мм*, $n^{25}D$ 1,5330, $n^{26}D$ 1,5336. Из 5,35 *г* **X** и 285 *мл* 0,276 н. эфирного р-ра мононадфталевой к-ты (72 часа) получено жидкое в-во, из которого при хроматографировании выделено 1,1 *г* **XI**, т. пл. 101—103° (из эф.-петр. эф.). Полученное аналогично из **X** и надбензойной к-ты в-во восстановлено $LiAlH_4$ в эфире и после бензоилирования получен **XII**, выход ~30%, т. пл. 149—151° (из CH_2Cl_2-гексана). Одновременно выделено немного в-ва, т. пл. 106—111°. Из 20 *г* **XIII** получено 26,3 *г* этиленкеталя, который обработан 75 *мл* 5,33%-ного р-ра NaOH в CH_3OH (2 часа, кипячение); образовался **XIV**, выход 10,3 *г*, т. кип. 103—104°/0,55 *мм*, $n^{22}D$ 1,4840. 10,3 *г* **XIV** обработано 40 *г* CrO_3 в 350 *мл* C_5H_5N (3 дня, 20°); после разбавления 350 *мл* CH_2Cl_2 и затем 450 *мл* гексана выделен **XV**, т. кип. 125—128°/12 *мм*, т. пл. 72—73°, $n^{28}D$ 1,4700. Из 10 *г* **XIII** аналогично **IV** получен **XVI**, выход 5,76 *г*, т. кип. 157—159°/0,08 *мм*, $n^{14}D$ 1,5273; семикарбазон, т. пл. 197—198°. Также выделен изомер **XVI**, т. пл. 77—78°. Все т-ры плавления исправлены.

А. Берлин

36130. Присоединение нитрозилхлорида к ненасыщенным спиртам. Пфлегер, Ландауэр (Anlagerung von Nitrosylchlorid an ungesättigte Alkohole. Pfleger Robert, Landauer Franz), Liebigs Ann. Chem., 1957, **610**, № 1—3, 115—122 (нем.)

Изучено действие NOCl (**I**) на $C_6H_5CH=CHOCOCH_3$ (**II**), $C_6H_5CHOHCH=CH_2$ (**III**), $C_6H_5CH=CHCH_2OH$ (**IV**) и производные **IV**. В случае **II** образуется $C_6H_5C(=NOH)CHClOCOCH_3$ (**V**), который под действием 20%-ной H_2SO_4 переходит в *амфи*-$C_6H_5C(=NOH)CH=NOH$ (**VI**) (добавление NH_2OH (**VII**) во время омыления значительно повышает выход **VI**). При действии **I** на **III** происходит замена OH на Cl и перемещение двойной связи с образованием $C_6H_5CH=CHCH_2Cl$ (**VIII**) ($C_6H_5CHBrCHBrCH_2Cl$, т. пл. 96°). Из **I** и **IV** получается в основном $C_6H_5CH=CHCHO$ (**IX**) и небольшое кол-во $C_6H_5CHClC(=NOH)CH_2OH$ (**X**), при ацетилировании дающий $C_6H_5CHClC(=NOH)CH_2COCH_3$ (**XI**). **I** с $C_6H_5CH=CHCH_2OCOCH_3$ (**XII**) в присутствии CH_3COONa и KJ дает $C_6H_5CH(OCOCH_3)C(=NOH)CH_2OCOCH_3$ (**XIII**), гидрированный до DL-*трео*-$C_6H_5CHOHCH(NHCOCH_3)$-

CH_2OCOCH_3 (**XIV**). Аналогично из **I** и $C_6H_5CH{=}CHCH_2OCH_3$ (**XV**) через $C_6H_5CHClC({=}NOH)CH_2OCH_3$ (**XVI**) синтезируют $C_6H_5CH(OCOCH_3)C({=}NOH)CH_2OCH_3$ (**XVII**), который после переведения в $C_6H_5CH(OCOCH_3)C({=}NOCOCH_3)CH_2OCH_3$ (**XVIII**) гидрируют до $C_6H_5CH(OCOCH_3)CH(NHCOCH_3)CH_2OCH_3$ (**XIX**). Действием **I** на $C_6H_5CH{=}CHCOOCH_2CH{=}CHC_6H_5$ (**XX**) получают $C_6H_5CH{=}CHCOOCH_2C({=}NOH)CHClC_6H_5$ (**XXI**), омыление которого приводит только к $C_6H_5CH{=}CHCOOH$. К 5 *г* **II** при т-ре от —5 до 0° прибавляют р-р **I** в $CHCl_3$ до тех пор, пока смесь через 4—5 час. более не обесцвечивается, половину р-рителя удаляют в вакууме, прибавляют равный объем петр. эфира, выход **V** 66%, т. пл. 111° (разл.; из хлф.-петр. эф.). Нагревают 4 *г* **V**, 250 *мл* CH_3OH и 20 *мл* 20%-ной H_2SO_4 (30 мин., 70°), доводят до pH 6 (KOH в CH_3OH), выпаривают досуха в вакууме, остаток извлекают эфиром, от экстракта отгоняют р-ритель, нагреванием остатка с водой извлекают **VI**, выход 10%, т. пл. 168° (из бзл.). При добавлении **VII** · HCl выход **VI** 69%. К 11 *г* **III** и 10 *мл* *изо*-$C_5H_{11}ONO$ (**XXII**) прибавляют 10 *мл* конц. HCl (—10°, 40 мин.), через ~**12 час.** (~0°) маслянистый слой перегоняют, выход **VIII** 62%, т. кип. 110—112°/12 *мм*. К 33,5 *г* **IV** в 30 *мл* **XXII** прибавляют 30 *мл* конц. HCl (⩽ —10°), через 5 час. прибавляют 50 *мл* охлажд. льдом CH_3OH, через 24 часа осадок извлекают охлажд. льдом CH_3OH, в остатке **X**, выход 2%, т. пл. 133° (разл.; из хлф.-петр. эф.). Из р-ра выделяют 80—85% **IX**. 0,5 *г* **X** ацетилируют 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (5 мин., 70° и 45 мин., 55—60°), получают **XI**, выход 17%, т. пл. 136° (разл.; из хлф.-петр. эф.). 10 *г* **XII** обрабатывают **I** в $CHCl_3$, как описано выше, р-ритель удаляют в вакууме, остаток растворяют в 15 *мл* охлажд. льдом CH_3OH, выделяется **XI**, выход 65%. 5 *г* **XI** постепенно вносят в р-р 8,3 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ (**XXIII**) и 3,3 *г* KJ в 150 *мл* CH_3OH при 60—65°, через 90 мин. р-ритель удаляют в вакууме, из остатка эфиром извлекают **XIII**, выход 47%, т. пл. 97° (из петр. эф.). 4 *г* **XIII** гидрируют в 100 *мл* CH_3OH (скелетный Ni, 760 *мм*, 3 часа, 2 моля H_2), выход **XIV** 45%, т. пл. 166—167°. Из **XV** описанным выше методом и **I** в $CHCl_3$ получают **XVI**, а из **XX** получают **XXI**, выход 66 и 59%, т. пл. 135 (разл.) и 158—159° (разл.) соответственно. 4 *г* **XVI** при 55° вносят в р-р 12,5 *г* **XXIII** и 3 *г* KJ в 250 *мл* CH_3OH, размешивают до полного растворения и еще 45 мин. при 45—50°, удаляют р-ритель в вакууме, экстракцией эфиром из остатка выделяют **XVII**, выход 54%, т. пл. 72° (из петр. эф.). 3 *г* **XVII** ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в NC_5H_5 (24 часа, ~20°), получают **XVIII**, выход 68%, т. пл. 72°. 2,5 *г* **XVIII** гидрируют в 70 *мл* CH_3OH ($PdCl_2$, 760 *мм*, 3 часа, 480 *мл* H_2), выделяют **XIX**, выход 55%, т. кип. 175—185° (т-ра бани)/0,2 *мм*.

В. Скородумов

36131. **Гидрогенолиз гидридами металлов. I. Гидрогенолиз арилаллиловых эфиров алюмогидридом лития. Туиди, Кускурида** (Hydrogenolysis by metal hydrides. I. Hydrogenolysis of aryl allyl ethers by lithium aluminum hydride. Tweedie Virgil L., Cuscurida Michael), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5463—5466 (англ.)

$LiAlH_4$ в присутствии катализаторов расщепляет арилаллиловые эфиры на соответствующие фенолы и алкены. Наиболее активными катализаторами являются $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (K) и $NiCl_2$; значительное влияние на эффективность р-ции оказывают природа р-рителя и характер замещающих групп в исходных эфирах. Так, напр., фенилаллиловый эфир (**I**) расщепляется $LiAlH_4$ в присутствии $NiCl_2$ (24 часа, 35°) в тетрагидрофуране (**II**) на 86%, в эфире на 18% и в диоксане на 59%. Заместители: *о*-Cl, *n*-Cl, γ-C_6H_5 и γ-Cl в исходных эфирах способствуют их расщеплению; CH_3-группы в тех же положениях препятствуют р-ции; фенил-*н*-пропиловый и фенил-3-бутениловый ($n^{20}D$ 1,4930) эфиры не расщепляются в исследованных условиях. В отсутствие $LiAlH_4$ р-ция не идет; в отсутствие катализаторов расщепление достигает 12%; увеличение продолжительности р-ции сверх 24 час. мало отражается на ее полноте. Синтезированы мезитилаллиловый (т. кип. 93—97°/18 *мм*, $n^{25}D$ 1,5078) и фенил-β-фенилаллиловый ($n^{20}D$ 1,5794) эфиры. К 5 *г* **I** и 46,1 ммоля K в 50 *мл* слабо кипящего **II** приливают по каплям избыток р-ра $LiAlH_4$ в **II**, кипятят 24 часа и выделяют C_6H_5OH, выход 86,6%.

Д. Витковский

36132. **Синтез эстрогенно-активных веществ. I. 1,2,3-три-(*n*-оксифенил)-пропан и некоторые его производные. Киприанов Г. И., Куценко Л. М.,** Укр. хим. ж., 1957, 23, № 4, 505—509

С целью получения эстрогенно-активных в-в, исходя из α-(*n*-метоксибензил)-дезоксианизоина (**I**) синтезированы 1,2,3-три-(*n*-оксифенил)-пропан (**II**) и -пропен (**III**), а также некоторые гомологи **II** и **III**. К р-ру C_2H_5ONa (из 3 *г* Na) прибавляли 34 *г* дезоксианизоина (**IV**) и 27 *г* *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2Br$ (**V**). Смесь встряхивали и выделяли **I** в смеси с **IV**. Продукт повторно обрабатывали C_2H_5ONa и **V**. Выход **I** 80%, т. пл. 122—124°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) **I**, т. пл. 81—83°. **I** восстанавливали по Меервейну в 1,2,3-три-(*n*-анизил)-пропанол-1 (**VI**), выход 80%; 4-нитробензоат **VI**, т. пл. 56—60°; 3,5-динитробензоат **VI**, т. пл. 70—74°. Р-р 0,1 моля 1,2,3-три-(*n*-анизил)-пропанона (**VII**) в 375 *мл* C_6H_6 прибавляли к р-ру CH_3MgJ (из 0,45 моля CH_3J) в эфире, кипятили 2 часа и получали 1,2,3-три-(*n*-анизил)-бутанол-3 (**VIII**), выход 92%. Обработкой **VIII** $SOCl_2$ получали 1,2,3-три-(*n*-анизил)-3-хлорбутан, т. пл. 132—136°. Аналогично получали 1,2,3-три-(*n*-анизил)-пентанол-3, выход 92%, и -гексанол-3, выход 89%. Смесь 7,6 *г* **VI** нагревали (1 час, 130—135°) с 1,5 *г* моногидрата *n*-толуолсульфокислоты и получали 1,2,3-три-(*n*-анизил)-пропен (**IX**), выход 50%, т. пл. 93—96° (из сп.). Аналогично получены 1,2,3-три-(*n*-анизил)-бутен-2 (**X**), выход 80%, т. пл. 78—82° (из сп.), -пентен-2 (**XI**), выход 75%, т. пл. 67—70° (из сп.), -гексен-2 (**XII**), выход 77%, т. пл. 109—112°. Строение **IX** — **XII** доказано окислением их CrO_3. Восстановлением **VII** по Клеменсену получали 1,2,3-три-(*n*-анизил)-пропан (**XIII**), выход 74%, т. кип. 210—215°/1—1,5 *мм*. 1,2,3,-три-(*n*-анизил)-бутан (**XIV**) получен гидрированием **X** (100°, 100 *ат*, 1 час) H_2 над скелетным Ni-катализатором. Выход **XIV** 59%, т. пл. 91—95°. Аналогично из **XI** и **XII** получен соответственно 1,2,3-три-(*n*-анизил)-пентан (**XV**), выход 69%, т. пл. 107—110°, и -гексан (**XVI**), выход 76,5%, т. пл. 114—117°. 0,02 моля **XIII** омыляли в автоклаве (20 час., 200—210°) р-ром 20 *г* KOH в 80 *мл* спирта и получали **II**, выход 65%, т. пл. 164—165°. Аналогично омылением **XIV**, **XV** и **XVI** получены 1,2,3-три-(*n*-оксифенил)-бутан, выход 70%, т. пл. 158—160°, -пентан, выход 68%, т. пл. 168—171°, и -гексан, выход 65%, т. пл. 144—147°. Омылением **IX**—**XII** получены (приведены в-во, выход в %, т. пл. в °C): **III**, 70, 111—115; -бутен-2, 72, 120—123; 1,2,3-три-(*n*-оксифенил)-пентен-2, 67, 125—128; -гексен-2, 71, 134—137. Установлено, что эстрогенная активность полученных фенолов не высока.

В. Антонов

36133. **Реакция бензальдегида с ацетатом аммония. Триппетт** (The reaction of benzaldehyde with ammonium acetate. Trippett S.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4407—4408 (англ.)

В противовес прежним данным (Pinner, Ber., 1889, 22, 1598) при кипячении 3—4 часа C_6H_5CHO (**I**) с CH_3COONH_4 (**II**) (или $C_2H_5COONH_4$) получено в-во $C_{28}H_{24}ON_2$, по-видимому, $C_6H_5CH{=}NCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NHCOC_6H_5$ (**III**), образующееся, вероятно, в результа-

те конденсации типа бензоиновой; это предположение подтверждено влиянием заместителей в I на ход р-ции: при конденсации в тех же условиях *n*-ClC_6H_4CHO (IV) и *м*-$NO_2C_6H_4CHO$ (V) получены в-ва аналогичные III, но *n*-$CH_3C_6H_4CHO$ и *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$ не дали подобных продуктов. Строение III предложено на основании данных ИК-спектров, подтверждающих наличие амидных NH-групп в III, а также в продукте его гидролиза, по-видимому, $NH_2CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NHCOC_6H_5$ (VI), образующегося наряду с I при кипячении III с H_2SO_4. Гидролиз VI приводит к C_6H_5COOH и $NH_2CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)NH_2$ (VII). 30 *г* I кипятили 3 часа с 60 *г* II, отфильтровали 60% III, т. пл. 258—259° (из бутанола-1 (VIII)); 5 *г* III кипятили 20 мин. с 60 *мл* 70%-ной H_2SO_4, вылили на лед, экстрагировали эфиром, водн. слой подщелочили 2 н. NaOH и отфильтровали VI, т. пл. 204—205° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 204° (разл.; из сп.); ацетат, т. пл. 316° (из $C_6H_5NO_2$). Кипячение III или VI с 70%-ной H_2SO_4 1 час дало VII, т. пл. 120,5—121,5° (из эф., при 0°). Аналогично III из 10 *г* IV и 20 *г* II получен *n*-ClC_6H_4-$CH{=}NCH(C_6H_4Cl$-*n*$)CH(C_6H_4Cl$-*n*$)NHCOC_6H_4Cl$-*n* (IX), выход 65%, т. пл. 249° (из VIII); гидролиз IX в тех же условиях (1 час) дал соответствующий ди-*n*-хлор-VII, т. пл. 137—138° (из эф.); диацетат, т. пл. 360° (из CH_3COOH). Аналогично из 10 *г* V и 20 *г* II получено 7,5 *г* продукта, гидролиз которого (1 час) дал ди-*м*-нитро-VII, т. пл. 189—190° (из VIII); диацетат, т. пл. 354—355° (из CH_3COOH). Г. Крюкова

36134. Некоторые ароматические альдегиды. Кларк (Some aromatic aldehydes. Clarke Kenneth), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3807—3808 (англ.)

Осуществлен синтез некоторых ди-орто-замещ. бензальдегидов (Ia—ж) по ранее разработанному методу (см. Kröhnke, Borner, Ber., 1938, **71**, 2583). Br_2 прибавляли за 1 час при 170° и освещении к 2-бром-6-нитротолуолу. Смесь выдерживали при 170° до исчезновения Br_2, добавляли смесь C_5H_5N и спирта и кипятили 1 час. Охлаждением выделяли 1-(2-бром-6-нитробензил)-пиридинийбромид (II), т. пл. 210°. Аналогично получены следующие бромиды (IIIa—ж) общей ф-лы $RR'C_6H_3CH_2N^+C_5H_5Br^-$ (приведены R, R′, т. пл. в °C): **а** 2-Cl, 6-Cl, 220; **б** 2-NO_2, 6-NO_2, 166; **в** 2-Cl, 6-NO_2, 192; **г** 4-Cl, 2-NO_2, 203; **д** 2-F, H, 136; **е** 3-F, H, 148; **ж** 4-F, H, 57—58. К суспензии 8 *г* II и 4 *г* N,N-диметил-*n*-нитрозоанилина в 100 *мл* спирта прибавляли при 0° 60 *мл* 1 н. NaOH и размешивали 2—3 часа. Выделялся 2-бром-6-нитрофенил-N-*n*-диметиламинофенилнитрон (IV), т. пл. 162°. Аналогично из IIIa—ж получены соответствующие нитроны (Va—ж) общей ф-лы $RR'C_6H_3CH{=}N(O)C_6H_4N(CH_3)_2$ (приведены т. пл. в °C): **а** 156; **б** 184; **в** 165; **г** 166; **д** 83; **е** 100; **ж** 127. Нагреванием (5 мин.) 10 *г* IV с 6 н. H_2SO_4 (150 *мл*) получали 2-бром-6-нитробензальдегид, выход 79%, т. пл. 82°. Тем же способом из Va—ж получали соответствующие I (приведены выходы в %): **а** 50; **б** 58; **в** 57; **г** 74; выходы Iд, е, ж составляли 15—20%. В. Антонов

36135. Альдолизация, кетолизация и кротонизация. Катализ анионообменными смолами. Аустервейль, Палло (Aldolization, ketolization, and crotonization: catalysis with anion-exchangers. Austerweil G. V., Pallaud R.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 5, 213—215 (англ.)

Найденный ранее способ альдолизации и кротонизации альдегидов (А) (см. РЖХим, 1954, 25235) под влиянием нерастворимых сильноосновных анионообменных смол (АОС) применен к р-ции ароматич. и гидроароматич. А и кетонов. Степень альдолизации можно увеличить, повторяя процесс со свежей порцией АОС. Стехиометрич. смесь А и кетона в водн. спирте и 15—20% АОС оставляли на 2—3 дня при 20—50°. Таким образом получены: дициннамилиденацетон, т. пл. 140°, *d* 1,0966 [из коричного альдегида (I) и ацетона (II)] (45°, 2 дня); циннамилиденацетофенон, т. пл. 101°, *d* 1,0608 (из I и ацетофенона); 2,5-дициннамилиденциклопентанон-1, т. пл. 213°, *d* 1,4480 (из I и циклопентанона); 2,6-дициннамилиденциклогексанон-1, т. пл. 180° (из I и циклогексанона) (т-ра р-ции 50°); дианизилиденацетон, т. пл. 125°, *d* 1,161 (из анисового альдегида и II). Аналогично получены анизилиденацетофенон, т. пл. 178°; дианизилиденциклопентанон, т. пл. 212°; дианизилиденциклогексанон и продукты конденсации кротонового и протокатехового А с ацетофеноном и α- и β-нафтилметилкетонами. В. Антонов

36136. Реакции с диацетилсульфидом. I. О действии диацетилсульфида на хиноны. Метлешич (Reaktionen mit Diacetylsulfid I. Über die Einwirkung von Diacetylsulfid auf Chinone. Metlesics W.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 5, 804—809 (нем.)

$(CH_3CO)_2S$ (I) дает с хинонами ацетаты диокситиофенолов. К смеси 0,15 моля I и 0,3 *мл* $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ прибавляют понемногу 25 ммолей соответствующего хинона, поддерживая т-ру охлаждением при 40—45°, после падения т-ры до ~20° разбавляют эфиром, взбалтывают с р-ром $NaHCO_3$ и фракционируют. При р-ции с *n*-бензохиноном образуется немного диацетата гидрохинона (II, IIa гидрохинон) и триацетат 2-меркапто-IIa, собираемый при 140—160°/0,01 *мм*, выход 70%, т. пл. 43—48° (из эф.-петр. эф.). Применение в качестве катализатора $HClO_4$, *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ или конц. H_2SO_4 взамен $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ приводит к увеличению кол-ва образующегося II. Из I и толухинона получают триацетат 2-метил-3-меркапто-IIa, собираемый при 170—190°/0,01 *мм*, выход 45%, т. пл. 94—97° (из лед. CH_3COOH). Из уксуснокислого маточного р-ра после гидролиза 5%-ным р-ром H_2SO_4 в CH_3OH (5 час.) в токе N_2 выделен 2-метил-5-меркапто-IIa, выход 17%, т. пл. 173—178° (из бзл.). При р-ции I с 1,4-нафтохиноном из промытого эфирного р-ра через 12 час. выделился тетраацетат 1,4-диокси-2,3-димеркаптонафталина (III, IV нафталин), выход 3%, т. пл. 195—198° (из лед. CH_3COOH). Из фильтрата от III по отгонке эфира и I выделен триацетат 1,4-диокси-2-меркапто-IV (V), выход 80%, т. пл. 121—123° (из CH_3OH и из лед. CH_3COOH). III, как и V, при обессеривании скелетным Ni в кипящем 80%-ном спирте дал 1,4-диацетокси-IV. При р-ции I с 1,2-нафтохиноном после разбавления реакционной смеси эфиром выделился загрязненный 3,4,3′,4′-тетраацетокси-1,1′-динафтил, выход 25%. Из фильтрата после упаривания в вакууме выделен триацетат 1,2-диокси-4-меркапто-IV, выход 42%, т. пл. 154—156° (из лед. CH_3COOH). То же в-во получено действием I на 1,2-диокси-4-ацетилмеркапто-IV в присутствии H_2SO_4. При взаимодействии 4,2 *мл* с 1,1 *г* IIa в присутствии нескольких капель H_2SO_4 образуется II, выход 80%, т. пл. 122—125° (из CH_3OH). Г. Браз

36137. Гетеросопряженные азотсодержащие системы. III. *о*-Хинондибензимиды в синтезе Дильса-Альдера. Лора-Тамайо, Сото-Камара (Heteroconjugaciones nitrogenadas. III.— *o*-Quinondibencimidas en la sintesis de Diels-Alder. Lora-Tamayo M., Soto Camara J. L.), An. Real soc. esp. fís, y quím., 1957, **B53**, № 1, 27—44 (исп.; рез. англ.)

Изучено поведение замещ. *о*-хинондибензимидов (I): 3-CH_3-I (Ia), 3,5-Br-I (Iб) и 4-CH_3-I (Iв) в р-ции Дильса-Альдера с различными диенофилами с учетом возможности 1,4-присоединения к системе N=C—C=N (А) и к C=C—C=C (Б). Ia в виде смеси моно- и димера, выход 7 *г*, получен окислением суспензии 10 *г* 3-метил-*о*-фенилендибензамида в 800 *мл* безводн. C_6H_6

13,6 г сухого $Pb(CH_3COO)_4$ (**II**) (~ 80°, 1,5 часа) с последующим отфильтровыванием от Pb-соли, упариванием р-ра в вакууме (40—50°) и добавлением петр. эфира; при перекристаллизации из 40 *мл* спирта выделено 2 г мономера **Iа**, т. пл. 126°. **Iв** получен аналогично р-цией 9 г 4-метил-*о*-фенилендибензамида и 12,5 г **II** в 600 *мл* C_6H_6 в виде аддукта с 1 молем CH_3COOH, выход 2,2 г, т. пл. 214—214,5° (из этилацетата); чистый **Iв** не мог быть выделен, по-видимому, из-за склонности к полимеризации. 15 г 4,6-дибром-2-нитроанилина в 150 *мл* спирта восстановлены 20—25 г Sn + 400 *мл* конц. HCl (кипячение 2—3 часа), получены 14 г (82%) дихлоргидрата 3,5-дибром-*о*-фенилендиамина (**III**), т. разл. > 230°; р-цией 10 г **III** в 250 *мл* 10%-ного Na_2CO_3 и 15 г C_6H_5COCl (~ 20°, 1,5 часа; ~100°, 15 мин.) синтезирован 3,5-дибром-*о*-фенилендибензамид (**IV**), выход 35%, т. пл. 237—238° (из хлф.); из маточного р-ра при синтезе **IV** выделен 3,5-дибром-*о*-фениленаминомонобензамид, выход 28%, т. пл. 180—182° (из сп.); **Iб** получен аналогично **Iа** и **Iв** р-цией 5 г **IV** и 4,7 г **II** в 400 *мл* C_6H_6, выход 1 г, т. пл. 181—182° (из этилацетата). При насыщении сухим HBr р-ра 2 г **Iб** в 200 *мл* C_6H_6 получены 1,2 г 3,4,5- (или 3,4,6)-трибром-*о*-фенилендибензимида, т. пл. 225—225,5° (из этилацетата). Кипячение 1 г **Iа** в 25 *мл* CH_3OH (6 час.) привело к 3-метил-5-метокси-*о*-фенилендибензамиду (**V**), т. пл. 252—253,5° (из этилацетата), который синтезирован также нитрованием 5,1 г 3-метокси-6-ацетаминотолуола смесью 6,6 г лед. CH_3COOH и 10,7 г HNO_3 (*d* 1,51) (—5°, 30 мин.) с последующим гидролизом (40 *мл* 20%-ной HCl, 2 часа) полученной смеси нитроацетаминопродуктов, т. пл. 185—189°; при этом выделены непосредственно 3-метокси-5-нитро-6-аминотолуол (**VI**) и после добавления NH_3 3-метокси-4-нитро-6-аминотолуол; хлоргидрат (**VII**), выход 2,5 г. **V** получен также восстановлением **VI** Zn + HCl с последующим бензоилированием по Шоттен-Бауману. Восстановлением 2,5 г **VII** 6 г Sn в 60 *мл* конц. HCl (кипячение) и последующим бензоилированием неочищ. продукта р-ции по Шоттен-Бауману получен 4-метил-6-метокси-*м*-фенилендибензамид, выход 0,2 г, т. пл. 215—216° (из этилацетата). 3-метил-5-этокси-*о*-фенилендибензамид получен аналогично **V** кипячением 1,4 г **Iа** в 40 *мл* спирта (6 час.), выход 0,8 г, т. пл. 227—229° (из сп.). Конденсацией 4,5 г **Iа** и 3 г малеинового ангидрида (**VIII**) в 250 *мл* C_6H_6 (~80°, 24 часа) получен аддукт 1 : 1 (**IX**), выход 4,5 г, т. пл. 229—230°; при гидролизе **IX** в кислой и щел. среде установлено образование C_6H_5COOH (**X**), NH_3 и не содержащей N смолы. Конденсация **Iа** с *n*-бензохиноном (**XI**) в C_6H_6 (~20°, 30 суток или 80°, 24 часа) привела к аддукту 1 : 1 (**XII**), т. пл. ~ 238°; диацетилпроизводное, т. пл. 196—198°. При кислотном гидролизе **XII**, как и **IX**, найдены NH_3, **X** и аморфный продукт, т. пл. 145—147° (из сп.), не содержащий N. Найдено, что **Iб** и **Iв** не вступают в конденсацию с **VIII** и **XI**, так как сами являются диенофилами. Исследованы УФ- и ИК-спектры поглощения полученных в-в; приведены кривые спектров. На основании данных гидролиза и спектроскопич. исследования **IX** и **XII** приписано строение продуктов р-ции типа Б. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 15402.

А. Сергеев

36138. **Об аномальных реакциях бромкетонов. Химические превращения α-галогенкетонов. V. Действие арилатов натрия на α-бромкетоны жирноароматического ряда. Темникова Т. И., Угольникова Г. А., Нецецкая О. А., Ремизова Т. Б.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 9, 2491—2501

Подтверждено ранее сделанное наблюдение о возможности течения р-ции между арилатами натрия (АН) и α-бромалкилфенилкетонами (БК) в CH_3OH по двум направлениям — в сторону образования α-арилоксикетона и метиларилкеталя α-кетоспирта. Преимущественное течение р-ции по указанным направлениям определяется нуклеофильностью арилата и структурой α-бромкетона. К р-ру АН, приготовленного прибавлением к р-ру CH_3ONa в CH_3OH рассчитанного кол-ва фенола, добавляют эквимолекулярное кол-во БК, растворенного в равном объеме CH_3OH и нагревают 5—6 час. при 40—50°. Из 15 г α-бромпропилфенилкетона (**I**) (т. кип. 132°/8 *мм*, 124°/5 *мм*) с C_6H_5ONa получают метилфенилкеталь этилбензоилкарбинола (ЭБК), выход 60%, т. пл. 143,5° (из CH_3OH), и α-феноксипропилфенилкетон, выход ~ 20%, т. пл. 69—70°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 59—60°. Из 10 г **I** с β-нафтолятом натрия (**II**) (из 1,01 г Na и 6,4 г β-нафтола) получают 5,2 г β-нафтоксипропилфенилкетона, т. пл. 83—84° (из водн. CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 177—179°, и 0,92 г метил-β-нафтилкеталя ЭБК (**III**), т. пл. 111—112° (из петр. эф.). К бензольному р-ру 2 г нафтола прибавляют 2,5 г метиллактолида ЭБК (**IV**), на другой день C_6H_6 удаляют в вакууме, получают **III**. Из **I** с α-нафтолятом натрия (**V**) в CH_3OH получают α-нафтоксипропилфенилкетон (**VI**), выход 50%, т. пл. 75—76° (из CH_3OH). При нагревании **VI** с 5%-ным водно-спирт. р-ром KOH или с 5%-ным водн. р-ром H_2SO_4 выделяют **VI** с т. пл. 86—87°, который не дает депрессии с **VI**, т. пл. 75—76°. Р-р 12,2 г **I**, 6,8 г *n*-ClC_6H_4OH (**VII**), 7,5 г K_2CO_3 и 70 *мл* ацетона нагревают 6 час, экстрагируют эфиром, получают 9 г α-(*n*-хлорфенокси)-пропилфенилкетона (**VII**), т. пл. 40°; ДНФГ, т. пл. 170° (из этилацетата). Из 4 г **IV** и 2,88 г **VII** в 25 *мл* C_6H_6 получают 0,3 г циклодиметилдилактолид ЭБК (**IX**) и 1,5 г метил-*n*-хлорфенилкеталя ЭБК, т. пл. 154°. К р-ру *n*-хлорфенолята натрия (из 0,5 г Na, 2,8 г **VII**, 20 *мл* безводн. CH_3OH) прибавляют 5 г **I**, нагревают до кипения, CH_3OH отгоняют в вакууме, обрабатывают водой и эфиром, масло (после удаления эфира) нагревают при 4 *мм* до 120°, получают **VIII**, выход 66%. Смесь 0,23 г Na, 10 *мл* CH_3OH, 1,39 г *n*-$NO_2C_6H_4OH$ (**X**) и 2,27 г **I** нагревают 6 час., получают α-(*n*-нитрофенокси)-пропилфенилкетон (**XI**), т. пл. 56°. Смесь 2,72 г **X**, 4,54 г **I**, 50 *мл* ацетона и 2,76 г K_2CO_3 нагревают 6 час., получают **XI**; ДНФГ, т. пл. 210° (из этилацетата). Из 3 г **X** в 25 *мл* сухого C_6H_6 и 4 г **IV** получают 1,98 г метил-*n*-нитрофенилкеталя ЭБК, т. пл. 122° (из C_6H_6), легко разлагается при кристаллизации из CH_3OH на **X** и **IX**, т. пл. 240°. К р-ру **II** (из 1,01 г Na и 6,4 г β-нафтола в 25 *мл* CH_3OH) прибавляют 10 г α-бромизопропилфенилкетона (**XII**) в 5 *мл* CH_3OH, через 3 часа после обычной обработки получают 7,1 г метил-β-нафтилкеталя диметилбензоилкарбинола (ДБК) (**XIII**), выход 50%, т. пл. 105° (из CH_3OH), и ангидродимер ДБК (**XIV**), т. пл. 185—186°. Из 1,32 г α-нафтола и 1,66 г метиллактолида ДБК (**XV**) в C_6H_6 получают **XIII** и **XIV**. Аналогично с **V** получают метил-α-нафтилкеталь ДБК (**XVI**) (два вида кристаллов с т. пл. 86—88° и 102—103°), из 1,32 г α-нафтола и 1,66 г **XV** получают **XVI**, который при хранении переходит в α-нафтол и **XIII**. К р-ру *n*-$NO_2C_6H_4ONa$ (**XVII**) прибавляют **XII**, получают α-нитрофеноксиизопропилфенилкетон (**XVIII**), выход 28%, т. пл. 96—97°. Из 5 г **XII**, 3,06 г **X**, 3 г K_2CO_3, 40 *мл* ацетона получают **XVIII**, выход 42%. К р-ру 3,97 г **X** в 30 *мл* C_6H_6 прибавляют р-р 5,48 г **XV** в 7 *мл* C_6H_6, на другой день р-р хроматографируют на Al_2O_3, получают метил-*n*-нитрофенилкеталь ДБК, выход 50%. 1,04 г кеталя в 20 *мл* спирта нагревают 3 часа, спирт отгоняют, обрабатывают эфиром, из полученного масла получают ДБК в виде ДНФГ, т. пл. 144—145°. К р-ру 3,4-ксиленолята Na в 25 *мл* CH_3OH приливают р-р 10 г **XII** в 5 *мл* CH_3OH, через 2 часа получают 5,75 г метил-3,4-ксиленилкеталь

ДБК (XIX), т. пл. 103—104° (из CH_3OH), и 1 *г* **XIV**; **XIX** при хранении переходит в **XIV**. Из 1,13 *г* 3,4-ксиленола и 1,66 *г* **XV** получают **XIX**. Из **XVII** и α-бромэтилфенилкетона получают α-(*n*-нитрофенокси)-этилфенилкетон, выход 25%, т. пл. 82—83° (из сп.). К р-ру 6 *г* X в 30 *мл* C_6H_6 прибавляют 6 *г* метиллактолида метилбензоилкарбинола (МБК), из продуктов р-ции выделяют циклодиметилдилактолид МБК, т. пл. 244,5—245,5°. При взаимодействии α-бромбутилфенилкетона (**XX**) с C_6H_5OH в ацетоне в присутствии K_2CO_3 получен α-феноксивалерофенон, т. пл. 45° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 55—56°. 10 *г* **XX** прибавляют по каплям к р-ру 0,95 *г* Na, 4,48 *г* *м*-крезола в 40 *мл* CH_3OH, получают метил-*м*-крезилкеталь пропилбензоилкарбинола, т. пл. 106° (из CH_3OH). Из 10 *г* **XX**, 4,48 *г* *м*-крезола, 5,72 *г* K_2CO_3 в 40 *мл* ацетона получают α-(*м*-крезокси)-бутилфенилкетон, т. пл. 56° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 127°. Из 6,5 *г* α-бромизобутилфенилкетона, 2,92 *г* C_6H_5OH, 5 *г* K_3CO_3 в 40 *мл* ацетона получают α-феноксиизобутилфенилкетон, т. пл. 96—97° (из сп.). Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 21154.

Л. Иванова

36139. Вещества, действующие на центральную нервную систему. Сообщение II. Производные α-этил-α-фенил-β-оксипропионовой кислоты и α-фенилмасляной кислоты. Теста (Sostanze attive sul sistema nervoso centrale. Nota II.— Derivati dell' acido α-etil-α-fenil-β-idrossipropionice e dell' acido α-fenilbutirrico. Testa E.), Farmaco. Ed. scient., 1957, **12**, № 10, 836—846 (итал.; рез. англ.)

Для испытания действия на центральную нервную систему получен ряд производных α-фенилмасляной (**I**) и α-этил-α-фенил-β-ацетоксипропионовой (**II**) к-т. Восстановление этилового эфира **I** (**III**) $LiAlH_4$ привело к 2-фенилбутанолу-1 (**IV**). Хлорангидрид **I** дал ряд производных общей ф-лы $C_2H_5CH(C_6H_5)COR$ (**V**), из которых **V** ($R = NH_2$) превращен в нитрил **I**, который далее восстановлен в 2-фенилбутиламин (**VI**), превращенный в N-(β-фенилбутил)-мочевину (**VII**). Из хлорангидрида **II** также приготовлен ряд производных общей ф-лы $CH_3COOCH_2C(C_2H_5)(C_6H_5)COR$ (**VIII**), однако при взаимодействии хлорангидрида **II** с мочевиной происходит димеризация с образованием 3,7-диэтил-3,7-дифенил-2,6-дикетотетрагидро-1,5-диоксокана (**IX**). К суспензии 6 *г* $LiAlH_4$ в 250 *мл* абс. эфира прибавляют понемногу р-р 20 *г* **III** в 50 *мл* абс. эфира, кипятят 1 час и разлагают водой при 0°. Получают 10,3 *г* **IV**, т. кип. 100—102°/1,5 *мм*; карбамат, т. пл. 105—106° (из разб. сп.). 128 *г* **III** омыляют кипячением 4 часа с р-ром 285 *мл* 50%-ного NaOH в 1550 *мл* спирта, получают 92 *г* **I**, т. кип. 143°/2 *мм*, которую переводят в хлорангидрид, выход 102 *г*, т. кип. 105°/2 *мм*. Из хлорангидрида **I** получают амид **I**, т. пл. 84—85°; диэтиламид, т. кип. 120°/1 *мм*, т. пл. 33—35°; морфолид, т. кип. 151—152°/1,5 *мм*; пиперид, т. кип. 150—155°/1,5 *мм*. Растворяют в 20 *мл* пиридина при 0° 9,1 *г* хлорангидрида **I** и затем добавляют за 90 мин. 6 *г* мочевины, получают 4,4 *г* уреида **I**, т. пл. 152—153° (из сп.). 15 *г* β-диэтиламиноэтанола добавляют к 10 *г* хлорангидрида **I** при т-ре < 80°, через 10 мин. после окончания р-ции разбавляют водой и получают **V**, $R = OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, выход 10%, т. кип. 145°/1 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 112—113°. Из 4 *г* амида **I** при действии P_2O_5 получают 2,7 *г* нитрила **I**, т. кип. 100°/2 *мм*. 52 *г* нитрила **I** гидрируют в 310 *мл* абс. спирта над 15 *г* скелетного Ni при 68 *ат* и 70—80°, получают 26,5 *г* **VI**, т. кип. 88—90°/2,5—3 *мм*. К р-ру 5 *г* **VI** в 90 *мл* $CHCl_3$ добавляют 5 *г* NaOCN и затем 5 *мл* лед. CH_3COOH, через 3,5 часа упаривают в вакууме хлороформ, разбавляют водой и получают **VII**, выход 4 *г*, т. пл. 77—79° (из очень разб. сп.). Бромирование хлорангидрида **I** и последующая обработка NH_3 приводят к α-бром-α-фенилбутирамиду, т. пл. 142—145° (из сп.). Из хлорангидрида **II** получают пиперид **II**, т. пл. 72—74°; морфолид, т. пл. 111—113°; N,N-диэтиламид, т. кип. 135—140°/1—1,5 *мм*; 4-этилпиперазид, т. кип. 175—180°/2,5 *мм*. **VIII** ($R = NHC_2H_5$) не мог быть получен в чистом состоянии, поэтому он был омылен до $HOCH_2C(C_2H_5)(C_6H_5)CONHC_2H_5$, т. кип. 170—175°/1 *мм*; аналогично был деацетилирован **VIII**, $R = N(C_2H_5)_2$; соответствующий спирт имел т. кип. 130—140°/1,5 *мм*. К р-ру 40 *г* хлоргидрата 4-пиколинхлорида в 120 *мл* воды прибавляют при охлаждении р-р 120 *г* $CH_3NH_2 \cdot HCl$ и 72 *г* NaOH в 280 *мл* воды, через 2 часа доводят до ~20° и через 24 часа выделяют 12 *г* 4-(метиламинометил)-пиридина (**X**), т. кип. 84°, и 6 *г* N-метил-N-*бис*-(4-пиколил)-амина, т. кип. 184°. Взаимодействием 12 *г* **X** с 5 *г* хлорангидрида **II** в эфире получают 1,75 *г* **VIII**, $R = N(CH_3)CH_2C_5H_4N$-γ, т. пл. 96—98° (из лигр.). Нагреванием 7,5 *г* диэтиламиноэтанола с 5 *г* хлорангидрида **II** получают **VIII**, $R = OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, выделенный в виде хлоргидрата, выход 1,9 *г*, т. пл. 83°. К 5 *мл* пиридина при 0° прибавляют 5 *г* хлорангидрида **II** и затем 3 *г* мочевины, через 30 мин. выливают на лед и получают 1,6 *г* **IX**, т. пл. 92—93° (из 50%-ного сп., бзл.-петр. эф.). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 32419.

В. Беликов

36140. Некоторые 3,4,5-триалкоксибензойные кислоты и их эфиры. Рабджон, Мендел (Some 3,4,5-trialkoxybenzoic acids and esters. Rabjohn Norman, Mendel Arthur), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 8, 986—987 (англ.)

При поисках новых местноанестетич. средств синтезирован ряд 3,4,5-$(RO)_3C_6H_2COOH$ (**I**) и их эфиров 3,4,5-$(RO)_3C_6H_2COOR'$ (**II**). **I**, $R = C_2H_5$ (т. пл. 108—110), C_3H_7 [т. пл. 89—91° (из водн. сп.)] и $C_6H_5CH_2$ (т. пл. 190—191°), получают из **I**, R = H, действием $(C_2H_5)_2SO_4$, C_3H_7Br в CH_3OH в присутствии щелочи или $C_6H_5CH_2Cl$, соответственно. **II**, $R' = CH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$, $R = C_2H_5$ (т. пл. 128—130°), C_3H_7 (т. пл. 125—126°) или $C_6H_5CH_2$ (т. пл. 153—155°), получают в соответствии с описанным ранее методом (РЖХим, 1956, 71690). К р-ру 0,3 *г-атома* Na в 400 *мл* абс. спирта прибавляют 0,1 моля **II**, R = H, $R' = CH_3$ (**IIa**), нагревают до кипения, в течение 1 часа прибавляют 0,4 моля C_4H_9Br в 50 *мл* спирта, кипятят 17 час., отгоняют р-ритель, прибавляют 200 *мл* воды, извлекают эфиром, из промытого разб. NaOH экстракта получают **II**, $R = C_4H_9$, $R' = CH_3$ (**IIб**), выход 37%, т. кип. 190—195°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4947. Гидролизуют **IIa** (10%-ный KOH в водн. спирте) и подкислением выделяют (несколько дней в холодильнике) **I**, $R = C_4H_9$, т. пл. 68,5—70°. Аналогично **IIб**, из 0,3 моля **IIa**, 0,9 моля C_2H_5ONa в 1 *л* абс. спирта и 1,2 моля $C_5H_{11}Br$ в 100 *мл* спирта (кипячение 10 час.) получают **II**, $R = C_5H_{11}$, $R' = CH_3$, выход 41%, т. кип. 203—205°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4971.

В. Скородумов

36141. α,α-Дипараанизилянтарная кислота. Сальмон-Леганьёр, Бобен (L'acide α,α-dipara-anisylsuccinique. Salmon-Legagneur François, Bobin Claude), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 21, 1810—1813 (франц.)

В продолжение прошлых работ (РЖХим, 1956 43122) синтезирована $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C(COOH)CH_2COOH$ (**I**). Конденсацией $n\text{-}CH_3OC_6H_4CHOHCN$ с анизолом в присутствии H_2SO_4 получен $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2CHCN$ (**II**), выход 86%, т. пл. 154°. Действием $NaNH_2$ на р-р **II** в C_6H_6 и последующей конденсацией с $BrCH_2COOC_2H_5$ синтезирован $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C(CN)CH_2COOC_2H_5$ (**III**), выход ~60%, т. пл. 78°, который гидролизом в щел. среде превращен в $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C(CN)CH_2COOH$ (**IV**), т. пл. 185°, а затем гидролизом (1, 25 часа) смесью конц. HCl и лед. CH_3COOH (2 : 1) — в **I**, выход колич., т. пл. 212—213°. Общий выход **I** из **II** ~55%. Из **I**

действием $(CH_3CO)_2O$ получен ангидрид **I**, т. пл. 86—87°. Из **IV** последовательной обработкой $SOCl_2$ и CH_3OH синтезирован $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C(CN)CH_2COOCH_3$ (**V**), т. пл. 67—68°. Получены производные **I** $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2\text{-}C(COR)CH_2COOR'$ (указаны R, R′ и т. пл. в °С): OH, CH_3, 128—130; OH, C_2H_5, 129; OCH_3, H, 122; OC_2H_5, H, 104; OCH_3, CH_3, 81; OC_2H_5, C_2H_5, 101; OCH_3, C_2H_5, 78; OC_2H_5, CH_3, 86—87; NH_2, H, (**VI**), 156; NH_2, CH_3 (**VII**), 130—131; NH_2, C_2H_5 (**VIII**), 115. **VI—VIII** синтезированы соответственно из **IV**, **V** и **III** действием 85%-ной H_2SO_4 на холоду. **VIII** при осторожной обработке разб. р-ром NaOH превращается в имид **I**, т. пл. 198°.

Г. Браз

36142. **Синтез и ИК-спектр 2-циннамоилбензойной кислоты. Хансон, Тарт** (Acide 2-cinnamoylbenzoïque: synthèse et spectre infrarouge. Hanson G. A., Tarte P.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, **66**, № 11—12, 619—628 (франц.)

Конденсацией $2\text{-}CH_3COC_6H_4COOH$ (**I**) и ее этилового эфира (**II**) с C_6H_5CHO (**III**) или $2\text{-}CH_3OC_6H_4CHO$ (**IV**) синтезированы соответственно $2\text{-}C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_4\text{-}COOH$ (**V**) и $2\text{-}(2'\text{-}CH_3OC_6H_4CH{=}CHCO)\text{-}C_6H_4COOH$ (**VI**). Строение **V** подтверждено ИК-спектром. Для доказательства строения **V** синтезированы $2\text{-}C_6H_5CHBr\text{-}CHBrCOC_6H_4COOH$ (**VII**), этиловый эфир 3-(*о*-карбоксифенил)-5-фенилциклогексен-2-он-1-карбоновой-6 к-ты (**VIII**) и 2-фенил-4-стирилфталазон (**IX**). Опыты этерификации **V** имели отрицательный результат. 19 *г* **I** (см. Yale, J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 1547), 100 *мл* абс. спирта и 3 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 4 часа, упаривают на водяной бане, остаток выливают в 250 *мл* воды, извлекают эфиром, эфирную вытяжку обрабатывают р-ром $NaHCO_3$, получают **II**, выход 78%, т. кип. 275°. К 2 *г* NaOH в 40 *мл* воды и 20 *мл* спирта прибавляют 8,2 *г* **I** и 5,3 *г* **III**, размешивают 30 мин. при 20° и подкисляют 1 н. HCl, выход **V** 82%, т. пл. 152—153° (из сп.). Аналогично из **I** и **IV** получают **VI**, выход 76%, т. пл. 151° (из сп.). Конденсация **III** или **IV** с **II** в аналогичных условиях также приводит к **V** или **VI**. К 2 *г* **V** в 20 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 1,3 *г* Br_2, размешивают до обесцвечивания и упаривают в вакууме, выход **VII** 52%, т. пл. 177° (из сп.). К 10 *г* **V** в 40 *мл* 10%-ного NaOH прибавляют 5,5 *г* $CH_3COCH_2\text{-}COOC_2H_5$ в 100 *мл* спирта, нагревают 30 мин. при ~ 100°, разбавляют водой и подкисляют 1 н. HCl, выход **VIII** 65%, т. пл. 154—156° (из сп.). К 1 *г* **V** в 15 *мл* спирта прибавляют 0,5 *мл* $C_6H_5NHNH_2$ и 1 каплю лед. CH_3COOH и нагревают 15 мин. при 100°, выход **IX** 74%, т. пл. 178—179° (из этилацетата).

А. Травин

36143. **Синтез моноалкиловых эфиров терефталевой кислоты. Мидзутани, Асанаги** (Mizutani Kyuichi, Asanagi Etsuo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 9, 1208—1209 (японск.)

Разработан метод получения моноалкиловых эфиров терефталевой к-ты путем частичного омыления диалкиловых эфиров терефталевой к-ты. Кипятят 0,18 моля терефталевой к-ты (**I**) с 2,7 моля C_3H_7OH и 30 *мл* C_6H_6 в присутствии 10 *мл* конц. H_2SO_4 15 час., разгонкой выделяют дипропиловый эфир **I**, выход 94,5%, т. кип. 168—173°/4,5 *мм*, т. пл. 24—25°; аналогично из 0,3 моля **I**, 6,7 моля C_4H_9OH в 100 *мл* C_6H_6 (кипячение 5 час.) получен дибутиловый эфир **I**, выход 90,8%, т. кип. 186°05 *мм*, 182°/3 *мм*, т. пл. 20°, а из 0,18 моля **I** и 1,85 моля *изо*-$C_5H_{11}OH$ (без р-рителя, 5 *мл* конц. H_2SO_4, кипячение 6 час.) — диизоамиловый эфир **I**, выход 80%, т. кип. 200—203°/3 *мм*. Диметиловый эфир **I** растворяют при нагревании в 11-кратном кол-ве спирта (для остальных эфиров требуется 2-кратное кол-во спирта) и добавляют за 1 час при 60° рассчитанное кол-во 5—10%-ного KOH в спирте, кипятят 2 часа, выпавшую K-соль отделяют, обрабатывают CO_2 в спирте, фильтруют, из спирт. р-ра выделяют монометиловый эфир **I**, выход 87%, т. пл. 215—217°. Аналогично получены эфиры **I** (даны выход в %, т. пл. в °С): моноэтиловый, 82,5, 168—169; монопропиловый, 83, 126—127; монобутиловый, 81, 129—130; моноизоамиловый, 74, 143—144.

Л. Яновская

36144. **Разделение на оптические изомеры и конфигурация α-фенилглутаровой кислоты. Вестман** (Optical resolution and configuration of α-phenylglutaric acid. Westman Lars), Arkiv kemi, 1957, **11**, № 5, 431—437 (англ.)

$HOOCCH(C_6H_5)CH_2CH_2COOH$ (**I**), т. пл. 100—102° (из HCOOH, затем из эф.+ петр. эф.), при помощи хинина в разб. спирте или бруцина в CH_3OH разделена на (+)-**I** (разделение с хинином), т. пл. 129—131° (из HCOOH), $[\alpha]^{25}D$ +86,1° (абс. сп.), и на (—)-**I** (разделение с бруцином), $[\alpha]^{25}D$ —85,5° (абс. сп.). Конфигурация (—)-**I** установлена синтезом (—)-**I** из (—)-$CH_2{=}CHCH_2CH(C_6H_5)COOH$ (**II**) с известной по отношению к $CH_2OHCHOHCHO$ конфигурацией (РЖХим, 1955, 37237). **I** получают кипячением ангидрида с водой или из *рац*-**II** р-циями, не затрагивающими асимметрич. С-атома, следующим путем: действием HBr-газа в C_6H_{14} *рац*-**II** превращают в $Br(CH_2)_3CH(C_6H_5)COOH$ (*рац*-**III**), т. пл. 84—85° (из $C_6H_{12} + C_6H_{14}$, затем из HCOOH), гидролизом *рац*-**III** (0,2 *M* Na_2CO_3, ~ 100°, 50 мин.) переводят в $HO(CH_2)_3CH(C_6H_5)COOH$ (*рац*-**IV**), т. пл. 79—81° (из хлф.+ петр. эф.), которая при окислении $KMnO_4$ в 2,5 *M* Na_2CO_3 (~ 20°) дает **I**. Аналогично из (—)-**II**, $[\alpha]^{25}D$ —103,4° (бзл.), последовательно получают (—)-**III**, т. пл. 52—54°, $[\alpha]^{25}D$ —54,4° (абс. сп.), (—)-**IV**, т. пл. 51—55°, $[\alpha]^{25}D$ —44,7° (абс. сп.), и (—)-**I**.

В. Скородумов

36145. **Жидкофазное окисление *п*-нитротолуола воздухом под давлением. Ота, Тэдзука** (Ohta Nobuto, Tezuka Takashi), Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1956, **51**, № 6, 249—252 (японск.; рез. англ.)

При изучении окисления $n\text{-}O_2NC_6H_4CH_3$ (**I**) воздухом под давлением установлено, что индукционный период для **I** намного больше, чем для толуола и сокращается с повышением т-ры; почти не зависит от давления и наличия катализатора (Mn- или Co-нафтенат), но вдвое удлиняется при наличии Cu-катализатора; наличие нитрогруппы затрудняет окисление; так, при окислении толуола и **I** наблюдается равная скорость поглощения O_2 соответственно при 150° и 3,14 *ат* (0°) и 200° и 8 *ат* (0°); образование сильных ингибиторов окисления не наблюдается независимо от кол-ва катализаторов и парц. давления O_2, однако всегда образуются в-ва, соответствующие окислению, в результате чего окисляется лишь несколько процентов имеющегося **I**, выход $n\text{-}O_2NC_6H_4COOH$ 55—75%, побочно образуется CO_2.

Т. Амбруш

36146. **Окисление аминов надуксусной кислотой. Эммонс** (The oxidation of amines with peracetic acid. Emmons William D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 20, 5528—5530 (англ.)

Ароматические и алифатич. амины окисляются CH_3CO_3H в соответствующие нитропроизводные. При окислении слабых оснований, как напр. $n\text{-}NO_2C_6H_4NH_2$, образуется сложная смесь продуктов, а при окислении β-нафтиламина — смола. Наряду с ароматич. нитросоединениями образуется, по-видимому, немного азоксибензолов, которые удаляют хроматографированием над силикагелем. Для сравнения проведено окисление $C_6H_{13}NH_2$ (**I**) действием CF_3CO_3H и получен $C_6H_{13}NHCOCF_3$ (**II**). К 0,5 моля 90%-ной H_2O_2 в 60 *мл* $CHCl_3$ + 2 капли H_2SO_4 добавили при охлаждении и размешивании за 30 мин. 0,6 моля $(CH_3CO)_2O$; через 15 мин. (~20°) прилили 40 *мл* $CHCl_3$ и быстро нагре-

ли до кипения; прекратив обогрев, добавили за 20 мин. 0,1 моля *п*-$CH_3C_6H_4NH_2$ в 25 *мл* $CHCl_3$, кипятили 1 час и вылили в 300 *мл* воды; из р-ра в $CHCl_3$ выделили 72% *п*-$NO_2C_6H_4CH_3$, т. пл. 50—51° (из лигр.). Аналогично из других $ArNH_2$ получены соответствующие $ArNO_2$ (**III**). Приведены Ar и выход **III** в %: C_6H_5, 83; *о*-$CH_3C_6H_4$, 70; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 82; *о*-$CH_3OC_6H_4$, 70; *п*-ClC_6H_4, 62; 2-CH_3-5-$(CH_3)_2CHC_6H_3$; 72; *п*-$C_2H_5OOCC_6H_4$, 66. 2,4 моля H_2O_2 прибавили по каплям при охлаждении и размешивали к 300 *мл* $(CH_2Cl)_2$ (**IV**), добавили 4 капли H_2SO_4 и за 90 мин. 2,88 моля $(CH_3CO)_2O$; оставили на 30 мин. при 0° и 30 мин. при ~20°, прилили 200 *мл* **IV**, быстро нагревали до кипения, добавили за 1 час 0,6 моля *втор*-$C_4H_9NH_2$ в 50 *мл* **IV**, кипятили 1 час и фракционированием выделили *втор*-$C_4H_9NO_2$, выход 65%, т. кип. 64—66°/60 *мм*, $n^{20}D$ 1,4043. Окислением *трет*-октиламина, циклогексиламина и **I** получены соответствующие нитроалканы с выходами соответственно 88, 70 и 33%. Смесь 0,36 моля $(CF_3CO)_2O$ и 0,3 моля H_2O_2 в 50 *мл* CH_2Cl_2 добавили за 30 мин. к суспензии 0,8 моля Na_2CO_3 в 400 *мл* CH_2Cl_2 при т-ре от —25 до —35°, прилили при той же т-ре по каплям 0,05 моля **I** в 10 *мл* CH_2Cl_2 и размешивали 1 час при —30°, вылили в 500 *мл* воды, получили 80% **II**, т. кип. 80°/1 *мм*. Г. Крюкова

36147. О восстановлении ароматических нитросоединений сероводородом в пиридиновом растворе. Юзкевич (O redukcji nitrozwiązków aromatycznych siarkowodorem w roztworze pirydynowym. Jóźkiewicz Stanisław), Prace Wrocł. Towarz. Nauk., 1956, B, № 73, 5—47 (польск.)

Изучалось восстановление ароматич. нитросоединений при помощи H_2S в C_5H_5N (**I**). Рассмотрен механизм р-ции и роль **I**. установлено, что при восстановлении *м*-динитробензола (**II**) в **I** образуется *м*-нитроанилин (**III**) и 3,3′-динитроазоксибензол (**IV**); изучено влияние т-ры, давления и времени р-ции на выходы **III** и **IV**. Выходы азоксисоединений (АОС), получаемых таким образом, можно повысить путем понижения т-ры р-ции. Разработан видоизмененный метод измерения константы скорости р-ции для азоксиконденсации (АОК) в **I**. Установлено, что скорость образования азоксибензола (**V**) в **I** в 8 раз больше, чем в спирте. Скорость АОК в **I** незначительно понижается с повышением т-ры. Добавка воды к **I** повышает скорость АОК, а добавка спирта понижает ее. В среде **I**, насыщ. H_2S перед р-цией, повышается выход аминов. Не установлена закономерность влияния заместителей на кол-во АОС, образующегося в **I**. Кол-во H_2S, меньшие стехиометрич., повышают выход АОС. При увеличении кол-ва H_2S увеличивается кол-во образующегося амина, а соотношение амина и АОС стабилизируется. Повышение т-ры и давления ведет к увеличению выхода амина. Подобно H_2S реагируют также тиолы, напр. CH_3COSH. При замене **I** анилином (**VI**) снижается скорость восстановления и повышаются выходы амина. Конденсация $C_6H_5NO_2$ и C_6H_5NHOH в сухом **I** дает **V** с выходом 54,2%, в присутствии воды выход **V** 75%. При восстановлении $C_6H_5NO_2$ (H_2S + **I**) получают **VI**, выход в присутствии воды 44,1%, без воды 7,4%. При 0° с добавкой воды выход **VI** 65,4%, без воды **VI** не получен. Из **II** с добавкой воды получают при ~100° 28,4% **IV** и 68,8 **III**; при 0° получено 50,7% **III** и 39,5% **IV**. Из *о*-динитробензола при ~100° с добавкой воды получают 58,7% *о*-нитроанилина (**VII**) и 7,6% 2,2′-динитро-**V** (**VIII**); при 0° получено 45,8% **VII** и 12,5% **VIII**. Из *о*-$O_2NC_6H_4Cl$ аналогично при 0° получают 32,9% *о*-$ClC_6H_4NH_2$, 16,5% 2,2′-дихлор-**V** и небольшое кол-во в-ва, вероятно, 4,4′-дихлор-**V** (**IX**). Из *п*-$ClC_6H_4NO_2$ при 0° получают 19,6% *п*-$ClC_6H_4NH_2$ и 25,4% **IX**. Из 3,5-$Cl_2C_6H_3NO_2$ получают 42,5% 3,5-$Cl_2C_6H_3NH_2$ и 38,7% 3,5,3′,5′-тетра-**V**. Из *о*-нитротолуола получают 7% *о*-толуидина. Из *м*-нитротолуола получают 22,4% *м*-толуидина и 7% 3,3′-диметил-**V**. Из *п*-нитротолуола не получают никаких продуктов восстановления. Из 2,4-динитротолуола получают 46,2% *о*-нитро-*п*-толуидина и 46% 3,3′-динитро-4,4′диметил-**V**. Из 2,6-динитротолуола получают 40,8% 2-нитро-6-аминотолуола и 53% 3,3′-динитро-2,2′-диметил-**V**. Из 4,6-динитро-*м*-ксилола получают 32,7% 4-нитро-6-амино-*м*-ксилола и 56,2% 5,5′-динитро-2,4,2′,4′-тетраметил-**V**. Из *м*-$O_2NC_6H_4COOCH_3$ получают *м*-$H_2NC_6H_4COOCH_3$ (выделен в виде хлоргидрата, выход 60,8%), и 3,3′-дикарбометокси-**V**, выход 24,3%. Из α-нитронафталина получают 65,2% хлоргидрата α-нафтиламина и 10,5% 1,1′-азоксинафталина. При восстановлении АОС в описанных условиях выделены лишь исходные продукты. J. Wolf

36148. Синтез производных 1-фенилпропана. Мацумото, Хата (Synthesis of 1-phenylpropane derivatives. I. Matsumoto Takeshi, Hata Kunio), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 20, 5506—5508 (англ.)

Синтезированы $C_6H_5CH(R)CH(NH_2)CH_2OH$ (**I**), где R = Cl (**Iа**) и R = OH (**Iб**) по схеме: $C_6H_5COCH{=}CH_2$ (**II**) → $C_6H_5COCH_2CH_2Cl$ (**III**) → $C_6H_5COCH_2CH_2OC_2H_5$ (**IV**) → $C_6H_5COC({=}NOH)CH_2Cl$ (**V**) → $C_6H_5COC({=}NOH)CH_2OC_2H_5$ (**VI**) → $C_6H_5CH(OH)CH(NH_2)CH_2OC_2H_5$ (**VII**) → **Iб** → **Iа**. **II** получен по модифицированному методу (Couch H. B., Norris J. F., J. Amer. Chem. Soc., 1920, **42**, 2329). Действием HCl (газа) на **II** в эфире (Kohler E. P., Coll B. M., J. Amer. Chem. Soc., 1909, **42**, 375) получен **III**, выход 90%, т. пл. 53—55°, который обработкой спиртом + HCl превращен в **IV** (см. предыдущ. ссылку), а затем действием избытка $C_5H_{11}ONO$ (**VIII**) в спирт. HCl (20°, несколько часов) переведен в **V**, выход 85%, т. пл. 84,5° (из CCl_4). При попытке получить **VI** (непосредственно из **IV** и **VIII** с HCl) был выделен **V**. Так как при действии щелочей на **V** образуется смола, замену Cl на C_2H_5O удалось осуществить лишь действием $Mg(OH)_2$ в спирте. При восстановлении **VI** получен маслообразный продукт, не дающий кристаллич. хлоргидрата (ХГ), по-видимому, смесь *трео*- и *эритро*-**VII**. После гидролиза ХГ получен также маслообразный продукт (по-видимому, смесь *трео*- и *эритро*-**Iб**), из которого обработкой $SOCl_2$ (Ikuma S., Nagawa M., J. Pharmac Soc. Japan, 1952, **72**, 947) получен *трео*-**Iа**. Гидрированием **V** H_2 в абс. CH_3OH, насыщ. HCl, в присутствии 30%-ного Pd/C, приготовленного по описанному способу (Pfau A. St., Plattner Pl. A., Helv. chim. acta, 1940, **23**, 781), приводит к норэфедрину (**IX**), выход **IX**·HCl 90%, т. пл. 188—190° (из CH_3OH-сп.); **IX**, т. пл. 102—103° (из эф.); N-ацетил-**IX**, т. пл. 134—135° (из эф.). Через аддукт (полученный нагреванием 0,22 моля C_6H_5COCl с 0,22 моля $AlCl_3$) в $(CHCl_2)_2$ пропускали этилен (30 час., 2—5°), вылили на лед с разб. HCl, эфиром извлекли **II**, выход 70%, 1 ч. **III** в 10 ч. спирта насыщали HCl (газ) и добавляли при охлаждении 1 экв **VIII**, через 2 дня упарили в вакууме, остаток экстрагировали C_6H_6 + + петр. эфир (1 : 1), выход **V** 85%, т. пл. 113—114° (из петр. эф.). Гидрированием **VI** аналогично **V** получен **VII**, выход 90%, соль с 3,5-$(NO_2)C_6H_3COOH$ (**X**), т. пл. 117—119°; 1 *г* **VII** в 7 *мл* 48%-ной HBr кипятили 75 мин., фильтровали и упаривали в вакууме; остаток очищали 3-кратным добавлением воды с последующим упариванием в вакууме, растворением в конц. NaOH и экстрагированием этилацетатом. Получен **Iб** с хорошим выходом, соль с **X**, т. пл. 175—177° (из сп. + эф.); **Iб**·HCl в $CHCl_3$ и небольшой избыток $SOCl_2$ в $CHCl_3$ оставляли на ~12 час.; после отгонки р-рителя в вакууме остаток растворили в абс. CH_3OH и добавили абс. эфир; получен **Iа**·HCl, т. пл. 192—193° (из CH_3OH + эф.). Г. Крюкова

36149. **Местные анестетики. VI. Некоторые основные амиды.** Гах, Горакова (Lokální anestetika. VI. Několik basických amidů. Hach Vladimír, Horáková Zdeňa), Chem. listy, 1957, **51**, № 2, 382—385 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 1068—1072 (нем.; рез. русск.)

В поисках новых местных анестетиков синтезированы в-ва общих ф-л *п*-$RCONHC_6H_4OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (I) и *п*-$RCONHC_6H_4CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**II**). *п*-$O_2NC_6H_4OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ восстанавливают в спирте над скелетным Ni до *п*-$H_2NC_6H_4OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, выход 76%, т. кип. 120—124°/0,5 *мм*, который при обработке RCOCl дает I (приводятся R, выход I в % и т. пл в °C хлоргидрата): циклогексил, 46, 199, основание, т. пл. 105° (из петр. эф.); CH_3, —, 213; C_2H_5, —, 183; *н*-C_3H_7, —, 173. К р-ру неочищ. *п*-$O_2NC_6H_4CH_2COCl$ в ацетоне добавляют по каплям при 5—15° 28%-ный водн. р-р $NH(CH_3)_2$, получают *п*-$O_2NC_6H_4CH_2CON(CH_3)_2$, выход 74%, т. пл. 89° (из бзл.-петр. эф.), который восстанавливают в спирте при ~20° и атмосферном давлении над Pt (из PtO_2) до *п*-$H_2NC_6H_4CH_2CON(CH_3)_2$, выход 99%, т. пл. 98° (из сп.). Последний восстанавливают при помощи $LiAlH_4$ (24 часа при ~20° и 24 часа кипятят), получают *п*-$H_2NC_6H_4CH_2CH_2N(CH_3)_2$, т. кип. 140—142°/8—9 *мм*, который при обработке RCOCl в C_6H_6 дает II (приводятся R, т. пл. в °C пикрата и хлоргидрата): циклогексил, —, —, [выход 70%; основание т. пл. 107° (из петр. эф.)]; CH_3, 212, 227; C_2H_5, 191, 200. Аналогично из *п*-$H_2NC_6H_4CONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ и C_2H_5COCl синтезирован *п*-$C_2H_5CONHC_6H_4CONHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, т. пл. 163° (из бзл.). Полученные в-ва обладают лишь очень слабым анестезирующим действием. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 34341. A. Emr

36150. **Синтезы новых эфиров коламина, обладающих антигистаминным действием.** Мошев, Инасинский, Малик (Syntezy nowych eterów kolaminy o działaniu antyhistaminowym. Moszew Jan, Inasiński Antoni, Malik Adam), Zesz. nauk. Uniw. Jagiellońskiego. Mat., fiz., chem., 1955, № 1, 189—202 (польск.; рез. русск., англ.)

Синтезированы эфиры общих ф-л *o*-$RC_6H_4OCH_2CH_2OCH_2CH_2NR'_2$ (I) и *п,п'*-$RC_6H_4SO_2C_6H_4OCH_2CH_2NR'_2$ (II); по предварительным данным I и II (особенно при R' = CH_3) обладают сильным антигистаминным действием. Смесь $R'_2NCH_2CH_2ONa$ (**III**) в 200 *мл* толуола и *o*-$RC_6H_4OCH_2CH_2Br$ (**IV**) в 200 *мл* толуола кипятят 4 часа, извлекают разб. HCl, подщелачивают KOH, извлекают эфиром, получают I (приводятся R,R', кол-ва III и IV в *г*, выход I в *г*, т. кип. в °C, т. пл. I·HCl и I·CH_3J в °C): H, CH_3, 9, 20,1, 6,2, 145—146/9 *мм*, 101—102 (из абс. сп.-эф.), 91—92 (из абс. сп.-эф.); H, C_2H_5, 11,8, 20,1, 10,4, 165—167/10 *мм*, 80—81, —, йодэтилат (ИЭ), т. пл. 99—100°; CH_3O, CH_3, —, 23,1, 6, 176—178/14 *мм*, 112—113, 131—132; CH_3O, C_2H_5, 11,8, 23,1, 5, 189—190/14 *мм*, 115—116, —, ИЭ, т. пл. 103—104°. Смесь III в 8 *мл* толуола и *п,п'*$RC_6H_4SO_2C_6H_4Cl$ (V) в 10 *мл* толуола кипятят 4 часа, добавляют 20 *мл* толуола, горячий р-р фильтруют, извлекают разб. HCl, вытяжку фильтруют, осадок разлагают 10%-ным NaOH при нагревании, получают II (далее приводятся R,R', кол-ва III и V в *г*, выход II в %, т. пл. II, хлоргидрата и пикрата в °C): H, H, 3, 8, 2, 15, 85 (из толуола), 284 (из диоксана), 233; H, CH_3, 3, 8, 2, 45, 97, 181, 40 (из сп.); H, C_2H_5, 4, 8, 5, 60, 79, 168 (из диоксана), 162 (из сп.); CH_3, H, 3, 8,5, 28, 139—140, 277, 225 (из сп.); CH_3, CH_3, 2, 6, 60, 99, 165, —; CH_3, C_2H_5, 4, 9, 60, 61 (из лигр.), 161 (из диоксана), 152 (из диоксана). W. Lewenstein

36151. **Изучение конфигурации синтетических анальгетиков. Часть III. Конфигурация (—)-фенадоксона.** Беккетт, Кейси (Configurational studies in synthetic analgesics. Part III. The configuration of (—)-phenadoxone. Beckett A. H., Casy A. F.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3076—3079 (англ.)

Изучена конфигурация $(CH_3)_2NCH(CH_3)CH_2C(C_6H_5)_2R$ (I) и $R'CH(CH_3)CH_2C(C_6H_5)_2R$ (II), где R' = N-морфолил, а R = COC_2H_5, б R = CN, в R = $CONH_2$, г R = H, д R = $COOC_2H_5$. Сравнением вращения соединений рядов (—)-метадона (**Ia**) и (—)-фенадоксона (**IIa**) в разных р-рителях показана идентичность их конфигурации. Обращается внимание на то, что этот метод определения конфигурации, как и правило замещения Фрейденберга (Freudenberg, Ber., 1933, **66**, 177), не всегда применимы. Из 24 *г* IIб и 17,4 *г* (+)-камфор-10-сульфокислоты в 120 *мл* теплого ацетона после ~12 час. стояния в холодильнике получено 3,2 *г* чистой (+)-камфорсульфокислой соли (+)-IIб, т. пл. 106—108,5, $[\alpha]^{22}D$ +23,1 ± 0,5° (*c* 3,0; сп.). Действием NH_4OH выделен (+)-IIб, т. пл. 109—110° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ +65,7 ± 0,3° (*c* 1; сп.). Р-р 0,5 *г* (+)-IIб в 5 *мл* толуола и C_2H_5MgBr (из 0,1 *г* Mg и 0,62 *г* C_2H_5Br в 5 *мл* эфира) кипятили 5 час., разлагали льдом, нагревали 30 мин. с 2 н. HCl; после подщелачивания NH_4OH, извлечения эфиром получен хлоргидрат (+)-IIa, т. пл. 240°, $[\alpha]^{22}D$ +78,8 ± 0,7° (с 0,9; вода), из хлоргидрата (—)-IIa, имевшего т. пл. 247° и $[\alpha]^{20}D$ —88,8 ± 0,4° (*c* 0,76; вода), получен свободный (—)-IIa, $[\alpha]^{20}D$ —69,7 ± 0,5° (*c* 0,76; сп.). Смесь IIб, 9 *мл* конц. H_2SO_4 и 0,9 *мл* воды нагревали 3 часа при ~100°, действием NH_4OH выделено 4,5 *г* IIв, т. пл. 143—144° (разл.; из воды). Аналогично из (+)-IIб получен (+)-IIв, т. пл. 78—82°, $[\alpha]^{18}D$ +121 ± 2° (*c* 0,89; сп.). Смесь 2 *г* (+)-IIб, 2 *г* $NaNH_2$, 20 *мл* толуола кипятили 24 часа; получено 1,4 *г* (+)-IIг, $[\alpha]^{18}D$ +18,5 ± ± 1° (*c* 1,0; сп.); пикрат, т. пл. 176—177°. Iб расщеплен по ранее известному методу (Larsen и сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 4194) и (+)-Iб превращен действием C_2H_5MgBr, как описано выше, в (+)-Ia, т. пл. 100—101°, $[\alpha]^{20}D$ +27,5 ± 0,5° (*c* 1,2; сп.). Из (—)-Ia получен, как описано выше, (—)-Iв, т. пл. 134,5—135,5° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —112° (*c* 0,87; сп.). При гидролизе (Gardner и сотр., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2906) из (—)Iб получен кислый сульфат (—)-4-диметиламино-2,2-дифенилпентановой к-ты. Смесь 1,3 *г* последнего с 2 *мл* $SOCl_2$ нагревали (30 мин., ~60°), $SOCl_2$ отгоняли, остаток кипятили 2 часа в 20 *мл* спирта; получен (—)-Iд, $[\alpha]^{20}D$ —50° (*c* 1,8; сп.); хлоргидрат, т. пл. 169—170° (из эф.-ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —37,3 ± 0,4° (*c* 1,1; вода). Для всех соединений приведены также [α] в C_6H_6, циклогексане и 0,04 н. HCl. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 57657. В. Потапов

36152. **Некоторые производные 2-окси-4-аминофеноксиуксусной кислоты возможного туберкулостатического действия.** Берти (Su alcuni derivati dell'acido 2-ossi-4-amminofenossiacetico, quali potenziali antitubercolari. Berti Giancarlo), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 5, 659—672 (итал.)

Производные 2-окси-4-аминофеноксиуксусной к-ты (I) синтезированы 2 путями, исходя из 2-бензилоксифенола (II) и из лактона 2-оксифеноксиуксусной к-ты (III); некоторые из них обладают туберкулостатич. активностью in vitro. Описаны также промежуточные продукты, полученные при неудачных попытках синтеза производных I другими способами. Моноацетилпирокатехин (**IV**) получен быстрым приливанием 28 *г* $(CH_3CO)_2O$ к р-ру 30 *г* пирокатехина (**V**) и 15 *г* Na_2CO_3 в 300 *г* воды и льда (сильное перемешивание 5 мин.), выход **IV** 25 *г*, т. кип. 140—145°/9 *мм*, $n^{18}D$ 1,5282. При нитровании 11 *г* **V** в 20 *мл* лед. CH_3COOH 6,3 *г* HNO_3 (*d* 1,42) в 5 *мл* CH_3COOH и дробной кристаллизацией из C_6H_6 выделены 2-ацетокси-4-нитрофенол (**VI**), выход 1,9 *г*, т. пл. 145—147°, и 2-ацетокси-6-нитрофенол (**VIa**), т. пл. 69—70°. Омыление

VI и VIa 2 н. NaOH привело соответственно к 4- и 3-нитропирокатехину, т. пл. 170—172° (из бзл.) и 84—86° (из бзн.). 2-нитро-4-ацетаминофеноксиуксусная к-та (VII) синтезирована следующим образом: 1) нитрованием *п*-ацетаминофенола смесью HNO_3 (*d* 1,5) и H_2SO_4 (*d* 1,84) получен 2-нитро-4-ацетаминофенол (VIII), выход 60%; 2) при упаривании смеси 4,6 *г* **VIII**, 2,2 *г* $CH_2ClCOOH$ (**IX**), 5,3 *г* 50%-ного NaOH и 46 *мл* воды до 1/4 объема, добавлении еще 1,1 *г* **IX**, 2,6 *г* 50%-ного NaOH и 23 *мл* воды, повторном упаривании, пропускании CO_2 и подкислении HCl; выход **VII** 3 *г*, т. пл. 200—202° (из воды). Этиловый эфир (ЭЭ) **VII** (**X**) синтезирован взаимодействием K-соли **VIII** (3 *г*) с 2,3 *г* $CH_2BrCOOC_2H_5$ (**XI**) в 20 *мл* абс. спирта (~80°, 2 часа); выход **X** 3 *г*, т. пл. 116—118° (из разб. сп.); с ЭЭ **IX** выход ниже. Амид **VII** (**XII**) получен р-цией 3 *г* **X** в 10 *мл* спирта и 20 *мл* конц. NH_3 (~ 100°, 1 час), выход 2,2 *г*, т. пл. 229—230° (из воды). 2,3-дигидро-6-ацетамино-3-оксобензоксазин-1,4 (**XIII**), т. пл. 295—297° (из сп.), синтезирован несколькими путями: 1) р-цией 1 *г* **VII** в избытке NH_3 и горячего р-ра соли Мора в 20 *мл* воды (~100°, 15 мин.), выход 0,5 *г*; 2) р-цией Na-соли **VII** и $Na_2S_2O_4$; 3) р-цией **X** и $Na_2S_2O_4$; 4) гидрированием **X** над Pt (из PtO_2); 5) гидрированием **XII** аналогично **X**. 2,3-дигидро-6-амино-3-оксобензоксазин-1,4 получен гидролизом 0,5 *г* **XIII** при кипячении с 5 *мл* конц. HCl, т. разл. 250°. **II** синтезирован медленным прибавлением 114 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ к кипящему р-ру 100 *г* **V** и 51 *г* KOH в 700 *мл* спирта, выход 98 *г*, т. кип. 205—215°/20 *мм*, $n^{18}D$ 1,5906, наряду с 28 *г* дибензилпирокатехина, т. пл. 60—62° (из петр. эф.). 4-нитрозо-2-бензилоксифенол (**XIV**) получен р-цией р-ра 23 *г* **II** в 80 *мл* лед. CH_3COOH и 15 *мл* воды и р-ра 8,3 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* воды (—10°; 0°, 30 мин.), выход 10,5 *г*, т. разл. ~185° (из CH_3OH). 4-нитро-2-бензилоксифенол (**XV**) синтезирован окислением щел. р-ра 10 *г* **XIV** р-ром 100 *г* $K_3[Fe(CN)_6]$ в 300 *мл* воды (~ 100°, 30 мин.), т. пл. 82—83° (из бзл.-бзн.). Р-цией Na-соли **XV** с CH_3J получен 2-бензилокси-4-нитроанизол, т. пл. 92—93° (из сп.), краткое гидрирование которого над Pd/C привело к 2-метокси-5-нитрофенолу, т. пл. 103—104° (из воды), а продолжительное к 2-метокси-5-аминофенолу, т. пл. 152—153° (из бзл.). 4-нитро-2-бензилоксифеноксиуксусная к-та (**XVI**) синтезирована р-цией 1 *г* **XV**, 0,7 *г* **IX** и 12 *мл* 1 н. NaOH в 10 *мл* воды (~ 100°, 3 часа) с повторным прибавлением 0,5 *г* **IX** и 10 *мл* 1 н. NaOH (100°, 2 часа), выход 0,25 *г*, т. пл. 148—149° (из бзл.). ЭЭ **XVI** (**XVII**) получен р-цией 1,1 *г* Na-соли **XV** и 2 *г* **XI** в 10 *мл* спирта (~80°, 1 час), выход 1,1 *г*, т. пл. 59—60° (из сп.). **III** синтезирован, как описано ранее (см. Moureau, Bull. soc. chim. France, 1899, [3], **21**, 104). Лактон 4-нитро-2-оксифеноксиуксусной к-ты (**XVIII**; **XVIIIa** к-та) получен нитрованием р-ра 94 *г* **III** в 200 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 52 *г* HNO_3 (*d* 1,52) в 120 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (—10—0°; ~20°, 12 час.), выход 49 *г*, т. пл. 157—158° (из бзл.); при упаривании в вакууме маточного р-ра в $(CH_3CO)_2O$, разбавлении 200 *мл* воды и кипячении 15 мин. выделена **XVIIIa**, выход 10 *г*, т. пл. 172—173° (из воды). ЭЭ **XVIIIa** (**XIX**) получен из 7 *г* **XVIII** в 50 *мл* абс. спирта + 10 капель конц. H_2SO_4 (~ 80°, 1 час), выход 6,9 *г*, т. пл. 136—137° (из сп.). Фенилэтиловый эфир (ФЭ) **XVIIIa** (**XX**) синтезирован р-цией 5 *г* **XVIII** и 20 *г* β-фенилэтанола, содержащего 3 *г* безводн. HCl (100°, 1 час), выход 5,9 *г*, т. пл. 54° (из бзл.-бзн.). ЭЭ 4-амино-2-оксифеноксиуксусной к-ты (XXI к-та) получен 2 путями: гидрированием 10,3 *г* **XVII** в 300 *мл* спирта над 1 *г* 5%-ного Pd/C (~ 20°, 760 *мм*, 80 мин.), выход 4,7 *г*, т. пл. 134—136° (из сп.), и аналогичным гидрированием **XIX**. Хлоргидрат ФЭ **XXI** получен аналогично гидрированием 5 *г* **XX** в 200 *мл* спирта и пропусканием сухого HCl в эфирный р-р продукта р-ции, выход 4,2 *г*, т. пл. 165—168° (разл.; из ацетона). Гидразид **XXI** выделен при аналогичном гидрировании 10 *г* **XIX** и последующей р-ции с 7 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ (кипячение 10 мин.), выход 7,2 *г*, т. пл. 128—130°. А. Сергеев

36153. Получение алкилоксиэтилуретанов местноанестезирующего действия. Исследование кислородной изостерии в длинных цепях. Вьейфосс, Везон-де-Праденн, Кострусс (Preparation d'alkyl-oxy-éthyl uréthanes comme anesthésiques locaux. Etude de l'isostérie de l'oxygène dans les chaînes longues. Vieillefosse R., Vayson de Pradenne H.-P., Costerousse G.-F.), Ann. pharmaç., franç., 1957, **15**, № 5, 303—310 (франц.)

Синтезированы фенилуретаны *п*-$HOC_6H_4NHCOOCH_2$-O_nCH_{2n+1} (**Ia — и**) и *п*-$CH_2CH_2O(CH_2)_2NCH_2CH_2OC_6H_4$-$NHCOOCH_2CH_2OC_nH_{2n+1}$ (**IIa — и**; всюду **а** $n = 1$, **б** $n = 2$, **в** $n = 3$, **г** $n = 4$, **д** $n = 5$, **е** $n = 6$, **ж** $n = 7$, **з** $n = 8$, **и** $n = 10$), в алкильной цепи которых одна CH_2-группа замещена атомом O; конденсацией BrC_nH_{2n+1} и $HOCH_2CH_2ONa$ в избытке этиленгликоля получены $HOCH_2CH_2OC_nH_{2n+1}$, превращенные р-цией с $COCl_2$ в $ClCOOCH_2CH_2OC_nH_{2n+1}$, легко образующие с избытком *п*-$NH_2C_6H_4OH$ в кипящем ацетоне **I** с 70—96%-ными выходами (здесь и далее указаны в-во и т. пл. в °C): **Ia**, 83; **Iб**, 66; **Iв**, 80; **Iг**, 73; **Iд**, 89; **Iе**, 72; **Iж**, 73; **Iз**, 80; **Iи**, 88; Na-производные **Ia — и** взаимодействием с α-морфолино-β-хлорэтаном в кипящем спирте и обработкой продукта HCl в эфирном р-ре превращены в хлоргидраты (ХГ) **II** : **IIa**, т. пл. 133; **IIб**, 106; **IIв**, 108; **IIг**, 119; **IIд**, 115; **IIе** 122; **IIж**, 127; **IIз**, 131; **IIи**, 34. **Iж** и **IIж** в 13 раз активнее ХГ кокаина и в 3 раза активнее ХГ прокаина, при почти одинаковой с ними токсичности. Д. Витковский

36154. Синтез производных тиомочевины как противотуберкулезных средств. Фудзии, Арита, Какэми, Ватанабэ (Fujii Kiichi, Arita Junichiro, Kakemi Hideo, Watanabe Hiroyasu), Якугаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, **29**, № 4, 412—416 (японск.; рез. англ.)

С целью испытания в качестве противотуберкулезных средств синтезирован ряд $(4\text{-}RC_6H_4NH)_2CS$ (**I**), $4\text{-}C_2H_5OC_6H_4NHCSNHC_6H_4R\text{-}4$ (**Ia**), $4\text{-}C_2H_5OC_6H_4NHCSN(NH_2)C_6H_4OC_2H_5\text{-}4$ (**II**), $4\text{-}C_2H_5OC_6H_4NHCSN(N{=}CRR')C_6H_4OC_2H_5\text{-}4$ (**III**), где $CRR' = C(CH_3)_2$ (**IIIa**), $CHC_6H_4NHCOCH_3\text{-}4$ (**IIIб**) или $CHC_6H_3OH\text{-}4\text{-}OCH_3\text{-}3$ (**IIIв**), и $(4\text{-}C_2H_5OC_6H_4NHNH)_2CS$ (**IV**). Для **I** перечисляются R, т. пл. в °C: C_2H_5O, 171—172; C_3H_7O, 174,5; *изо*-C_3H_7O, 144; C_2H_5S, 171—172; C_3H_7S, 157—157,5; CH_3CO, 199—200; C_2H_5CO, 180—181; $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2O$, 179; COOH, 300; **I**, RC_6H_4 = 4-HOCO-3-HOC_6H_3, т. пл. 204° (разл.). Для **Ia** даны те же показатели: C_3H_7O, 172; *изо*-C_3H_7O, 172,5; CH_3CO, 170—170,5; C_2H_5CO, 174; C_4H_9CO, 165,5; C_2H_5S, 171—171,5; C_3H_7S, 166—167; $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2O$, 161—162; NH_2SO_2, 205; α-$NC_5H_4NHSO_2$, 199—200; $C_2H_5SO_2$, 159—160; $C_3H_7SO_2$, 183—182; **Ia**, RC_6H_4 = 4-HOOC-3-HOC_6H_3, 187. Действием $4\text{-}C_2H_5OC_6H_4NCS$ на $4\text{-}C_2H_5OC_6H_4NHNH_2$ получают **II**, т. пл. 145—146°. Ацетон или альдегиды с **II** образуют **IIIa**, т. пл. 176—177°, **IIIб**, т. пл. 199—201; **IIIв**, т. пл. 169—170°. Из 2 *г* $4\text{-}C_2H_5OC_6H_4NHNH_2$ и 66 *г* CS_2 получают **IV**, т. пл. 144—145°. В. Скородумов

36155. Исследования в области замещенных 1,5-дифенилтиокарбазона. VI. Синтез и изучение свойств моно- и дигалоидозамещенных 1,5-дифенилтиокарбазона. Пелькис П. С., Дубенко Р. Г., Пупко Л. С., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 8, 2134—2138

Синтезированы и спектрофотометрически исследованы моно- и дигалоидозамещ. ArN=NC(S)NHNHAr (**I**). **I** получены модифицированным формазильным

методом (Hubbard M. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 2390; РЖХим, 1956, 42314) через промежуточные $ArN{=}NC(NO_2){=}NNHAr$ (II). Показано, что при введении галоидов в Ar-заместитель I максимумы поглощения смещаются в сторону длинных волн, за исключением I ($Ar = $ *п*-FC_6H_4); уменьшение интенсивности длинноволнового максимума при одновременном увеличении интенсивности коротковолнового максимума указывает, что тионтиольное равновесие в р-ре сдвигается в сторону тиольной формы (ср. РЖХим 1953, 280). Установлено, что I ($Ar = JC_6H_4$) (**Ia**), смещение больше, чем у I ($Ar = ClC_6H_4$ и BrC_6H_4), и что заместители в мета-положении вызывают меньшее смещение, чем в орто- и пара-положении; введение второго атома галоида вызывает дополнительное смещение. Р-р *п*-$JC_6H_4N_2Cl$ (из 5 *г* *п*-$JC_6H_4NH_2$) добавляли к 102 *г* CH_3COONa и 51 *мл* лед. CH_3COOH; через 10 мин. приливали 4 *г* CH_3NO_2 и через 6 час. отфильтровывали II ($Ar = $ *п*-JC_6H_4) (**IIa**), выход 83%, т. пл. 186—187° (разл.; из CH_3OH). 1,2 *г* **IIa** в 150 *мл* спирта насыщали NH_3 и H_2S до перехода цвета р-ра в желтый, выливали на лед, осадок обрабатывали на холоду 2%-ным спирт. NaOH; 1%-ной HCl осаждали **Ia**, выход 89%, т. пл. 157°. Аналогично диазотированием 2 *г* 2,4-$J_2C_6H_3NH_2$ в HNO_3, добавлением р-ра к CH_3COONa и лед. CH_3COOH и прибавлением 2,6 *г* CH_3NO_2 получен II ($Ar = 2,4$-$J_2C_6H_3$) (**IIб**), выход 54%, т. пл. 103—105° (из CH_3OH); из **IIб** аналогично **Ia** получен I ($Ar = 2,4$-$J_2C_6H_3$), выход 30%, т. пл. 124° (из CH_3OH). Приведены заместители в Ar-ядре, выход в % и т. пл. в °C последовательно **II** и **I**: *о*-Cl, 87, 151—152 (разл.), 98, 112—113; *м*-Cl, 95, 112—113, 79, 142—143; *п*-Cl, 82, 172—173, 76, 146—147; *о*-Br, 97, 138—139, 64, 139—140; *м*-Br, 97, 153—155, 61, 156—157; *о*-J, 83, 137, 87, 128; *м*-J, 78, 157, 74, 149; *п*-F, 90, 135—136, 65, 141; *м*-F, 90, 103—104, 54, 145—146; 2,4-Cl_2, 97, 170—171, 29, 129; 2,4-Br_2, 83, 142—143, 44, 134; также получен I ($Ar = 2$-CH_3-4-BrC_6H_3), выход 28%, т. пл. 168°, и I ($Ar = 2,5$-$(CH_3)_2$-3,6-$Br_2C_6H_2$), выход 32%, т. пл. 164°. Моногалоидозамещ. кристаллизованы из диоксана, дигалоидозамещ.— из CH_3OH. Приведены кривые $\lambda_{макс}$ I и II, $E_1 \cdot 10^4$ и $E_2 \cdot 10^4$ обоих максимумов. Сообщ. V см. РЖХим, 1958, 25125. Г. Крюкова

36156. Об образовании некоторых ароматических сульфидов. Джуа, Бьянко (Sulla formazione di alcuni solfuri aromatici. Giua Michele, Bianco Rosa), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 9, 1050—1056 (итал.)

В продолжение предыдущей работы по взаимодействию полинитроароматич. соединений с тиофенолами (Giua M., Ruggeri M., Gazz. chim. ital., 1923, **53**, 293) изучена р-ция C_6H_5SH (I) и *п*-$CH_3C_6H_4SH$ (II) с 2,3,4-тринитротолуолом (III), 2,4,5-тринитротолуолом (IV), 1-бром-2,4,5-тринитробензолом (V) и 1-хлор-2,4,5-тринитробензолом (VI). При этой р-ции происходит замещение одной из нитрогрупп на арилсульфидную группу. Кипятят 4,54 *г* **III** и 5 *г* **I** в 70 *мл* спирта, отфильтровывают дифенилдисульфид и получают 2,6-динитро-3-метилдифенилсульфид, т. пл. 69—71° (из петр. эф.). Аналогично из 2,27 *г* **III** и 3 *г* **II** получают 2,6 *г* 2,6-динитро-3,4′-диметилдифенилсульфида, т. пл. 126—127° (из сп.); из **IV** и **II** получают 2,4-динитро-5,4′-диметилдифенилсульфид, т. пл. 162—164°; из 5,83 *г* **V** и 4,08 *мл* **I** получают 4,93 *г* 2,4-динитро-5-бромдифенилсульфида, т. пл. 130—131° (из сп.-CH_3COOH). При взаимодействии 2,92 *г* **V** и 3 *г* **II** получается 2,4-динитро-5-бром-4′-метилдифенилсульфид, т. пл. 144—146° (из сп.) наряду с 3,5-динитро-*п,п′*-дитолилтиорезорцином (**VII**), т. пл. 234—235° (из бзл.). **VII** получается также с выходом 3,45 *г* при р-ции 2,5 *г* **VI** с 3,8 *г* **II**, причем под конец р-ции необходимо добавить 1 *г* CH_3COONa; в качестве побочного продукта при этом получается 5-хлор-2,4-динитро-4′метилдифенилсульфид, т. пл. 147—149° (из сп.). Аналогично из 10 *г* **V** и 10,5 *г* **I** получают 9 *г* 3,5-динитродифенилтиорезорцина (**VIII**), т. пл. 255—256° (из бзл.). Из 10 *г* **VI** и 12,3 *г* **I** также получают 10,5 *г* **VIII**. Приведены кривые УФ-спектров синтезированных соединений. В. Беликов

36157. Спонтанное разложение арилтиосульфинатов. Барнард (The spontaneous decomposition of aryl thiolsulphinates. Barnard D.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4675—4676 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1955, 2065) синтезированы арилтиоловые эфиры фенилсульфиновой к-ты C_6H_5SOSR, где $R = C_6H_5$, т. пл. 69—70° (здесь и далее из хлф.-петр. эф.), $R = 4$-$CH_3C_6H_4$ (I), т. пл. 70—70,2°, и $R = 4$-ClC_6H_4 (II), т. пл. 61—62°. Показано, что эфиры устойчивы в течение многих месяцев при нормальных условиях, но быстро разлагаются в глубоком вакууме, подвергаясь диспропорционированию по схеме: $2C_6H_5SOSR \rightarrow C_6H_5SO_2SC_6H_5 + RSSR$. При вакууме 10^{-5} *мм* и 10^{-2} *мм* **I** разлагается соответственно через 5 мин. и через 1 час. В аналогичных условиях **II** разлагается соответственно через 1 и 8 час. Ввиду того, что подобное явление наблюдается также при длительном хранении указанных соединений над P_2O_5, причиной их спонтанного разложения является, по-видимому, полное удаление воды. А. Травин

36158. Доказательство идентичности так называемых «ангидридов сульфеновых кислот» и эфиров тиолсульфиновых кислот. Винклер, Кливеньи (Die Beweisführung der Identität der angeblichen «Sulfensäureanhydride» und Thiolsulfinsäureester. Vinkler E., Klivényi F.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, **11**, № 1-2, 15—22 (нем.; рез. русск., англ.)

См. РЖХим, 1957, 54364.

36159. Реакции хлорангидридов ароматических сульфокислот с кадмийорганическими реагентами. Хенз, Артман (Reactions of aromatic sulfonyl chlorides with organocadmium reagents. Henze Henry R., Artman Neil E.), J. Organ. Chem., 957, **22**, № 11, 1410—1413 (англ.)

В результате взаимодействия $ArSO_2Cl$ (I) с $(Ar')_2Cd$ (II) получен ряд простых и смешанных $ArSO_2Ar'$ (III) (Gilman, Nelson, Rec. trav. chim., 1936, **55**, 518), наряду с $ArSO_2H$ (IV) и галоидными арилами. Успешно проведены синтезы с **II** ($Ar' = C_6H_5$ и 4-Cl_6H_4) и различными **I**. В случае **II** ($Ar' = CH_3OC_6H_4$) вместо ожидаемого **III** образовался 4,4′-дианизил, выход 73%. Попытки синтеза жирно-ароматич. сульфонов оказались безуспешными; в результате синтеза образуются RCl и твердые продукты, которые при гидролизе HCl (к-той) дают **IV**, а с HNO_3 дают $(ArSO_2)_2NOH$ (**V**), образующиеся также в результате обработки HNO_3 продукта взаимодействия **I** с **II**. Синтез **II** проводят по методу, известному ранее (Cason, Chem. Revs., 1947, **40**, 15): смесь быстро фильтруют, помещают в холодильный шкаф в хорошо закупоренной склянке и через несколько часов декантируют. К 0,2 моля **I** прибавляют по каплям 100 *мл* 2 н. р-ра **II**, разб. безводн. эфиром, добавляют 100 *мл* 5 н. HCl, из эфирного слоя 10%-ным NaOH извлекают **IV**, которую выделяют подкислением; эфирный слой концентрируют, отгоняют с паром и в остатке получают **III** (приводятся Ar, Ar′, выход **III** в %, т. пл. **III** в °C, выход **IV** в % и т. пл. **IV** в °C): C_6H_5, C_6H_5, 46, 122—123, 25, —; 4-$CH_3C_6H_4$, C_6H_5, 41, 124,5—125, 8,5, 88—90; 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, C_6H_5, 42, 108—110,5, 12,7, 82—84; 2,5-$Cl_2C_6H_3$, C_6H_5, 31, 144—146, 43, 120—123; 3,4-$Cl_2C_6H_3$, C_6H_5, 36, 121,5—122,5, 45, 95—97; 2-$C_{10}H_7$, C_6H_5, 30, 114,5—115,5, 3,1, 101—104; C_6H_5, 4-ClC_6H_4, 60,5, 90,5—91,5, —, —. К 1 молю **I** ($Ar = C_6H_5$) (**Ia**) прибавляют 0,5 моля эфирного р-ра

$(C_6H_5)_2Cd$, осадок обрабатывают 10%-ной HCl; остаток $(C_6H_5SO_2Cl)_2 \cdot (C_2H_5)_2Cd$ (VI) растворяется в горячих разб. к-тах с образованием IV ($Ar = C_6H_5$). К 100 *мл* воды и 7,5 *мл* конц. HNO_3 при 70—75° прибавляют 10 *г* VI и 10 *мл* спирта, через 5 мин. помещают в холодильный шкаф на 6—8 час., 2,5 *г* осадка растворяют в горячем 5%-ном NaOH, подкисляют и получают V ($Ar = C_6H_5$) (Va), т. пл. 115—118° (разл.; из хлф.). Va образовался также в результате аналогичных превращений $(C_3H_7)_2Cd$. Из I (Ar = 4-$CH_3C_6H_4$) и R_2Cd с последующей обработкой HNO_3 получают V (Ar = 4-$CH_3C_6H_4$), т. пл. 124—126° (разл.). Из 0,3 моля Ia в 150 *мл* безводн. эфира и 250 *мл* 1,2 н. $(C_6H_{13})_2Cd$ после вышеописанной обработки из эфирного слоя выделен $C_6H_{13}Cl$, т. кип. 133—135°, $n^{20}D$ 1,4215, d_4^{20} 0,884, а в результате обработки осадка HNO_3 выделен Va. К р-ру 0,02 моля Ia в безводн. эфире прибавляют 10 *мл* 2 н. р-ра II ($Ar' = C_6H_5$), осадок обрабатывают HNO_3, как описано выше, и получают Va.

Ю. Волькенштейн

36160. Реакции β-хлорэтилового эфира хлорсульфоновой кислоты с ароматическими соединениями. Мансуров М. У., Цукерваник И. П., ЎзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 12, 23—26 (рез. узб.)

Конденсацией 0,05 моля $Cl(CH_2)_2OSO_2Cl$ (I) (получен из этиленхлоргидрина и SO_2Cl_2, выход 70%, т. кип. 90—92°/17 *мм*) с 1,6 моля C_6H_6 в присутствии избытка $AlCl_3$ (0,06 моля) (прибавление при 0°, выдержка 3 часа, 0°; 2 часа, 30° и 12 час., 20°) получен дибензил (ср. РЖХим, 1957, 66084), выход 40%, т. пл. 52°. Кроме того, выделены $C_6H_5SO_2O(CH_2)_2Cl$ (II), т. кип. 188°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,5269, d_4^{20} 1,3587, и $C_6H_5(CH_2)_2Cl$, т. кип. 96—97°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,5249, d_4^{20} 1,0673. Аналогично из толуола и I получены *п*-$CH_3C_6H_4SO_2O(CH_2)_2Cl$ (III), т. кип. 208°/21 *мм*, 153°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5282, d_4^{20} 1,3610, и *п*-$CH_3C_6H_4(CH_2)_2Cl$, т. кип. 112°/23 *мм*. Термич. конденсация (180—200°) I с C_6H_6 и толуолом приводит к продуктам сульфирования ароматич. ядра. Так в этих условиях выход II 52%, а выход III 42%. Продукты β-хлорэтилирования при этом не образуются.

И. Цветкова

36161. Реакция Фриса с арил-*о*-толуолсульфонатами и арилалкансульфонатами. Бальях, Матью (Fries reaction with aryl *o*-toluenesulphonates and aryl alkanesulphonate. Baliah V., Mathew Aleykutty), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 8, 581—585 (англ.)

Из *о*-$CH_3C_6H_4SO_3C_6H_4R$ (I; везде **а** R = H, **б** R = = CH_3-*п* и **в** R = Cl-*п*) перегруппировкой Фриса получены соответствующие 2-$CH_3C_6H_4SO_2C_6H_3OH$-2-R-5 (II). В случае Ia наряду с IIa образуется пара-изомер. Строение II доказано идентичностью с образцами, синтезированными из соответствующих 2-$CH_3C_6H_4S$-$C_6H_3OCH_3$-2-R-5 (III) по схеме: III → 2-$CH_3C_6H_4SO_2C_6H_3$-OCH_3-2-R-5 (IV) → II. Ариловые эфиры алкансульфокислот не дают этой р-ции 37,2 *г* Ia нагревали 45 мин. при 130—140° с 30 *г* $AlCl_3$, обрабатывали HCl (к-той) и экстрагировали эфиром. Из эфирного р-ра экстрагировали 10%-ным NaOH и подкисляли. Разделение орто- и параизомеров (общий выход 47%) проводилось фракционной кристаллизацией из лигроина. Выход IIa 6,7 *г*, т. пл. 125—126°. Часть, не растворимая в лигроине, состоит главным образом из пара-изомера. Аналогично получены другие II [приведены в-во, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: IIб, 37, 153—154; IIв, 14, 111—112. Описаны синтезы промежуточных или исходных продуктов (приведены в-во, выход в % и т. пл. в °C): IIIa, 87, 55—56 (т. кип. 174°/12,5 *мм*); IIIб, 86, 64—65 (из CH_3COOH); IIIв, 81, — (т. кип. 178—180°/8 *мм*); IVa, 92, 140—142 (из сп.); IVб, 85, 133—135 (из CH_3COOH); IVв, 85, 139—140 (из сп.); 2-$CH_3C_6H_4SC_6H_4OCH_3$-4, 92%, — (т. кип. 150—152°/12 *мм*), 2-$CH_3C_6H_4SO_2C_6H_4OCH_3$-4, —, 83—84 (из сп.); Iв, —, 63—65 (из сп.); $C_2H_5SO_3C_6H_4CH_3$-*п*, 86, — (т. кип. 153—154°/13,5 *мм*); $C_6H_5CH_2SO_3C_6H_4CH_3$-*п*, —, 76—78.

М. Бобровская

36162. Изучение производных стильбена. Асаока, Судзуки, Ида (Asaoka Ryu, Suzuki Hironobu, Iida Hiroko), Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1957, **52**, № 1, 25—29, III-IV (японск.; рез. англ.)

4-NO_2-2-$HO_3SC_6H_3CH_3$ (I) окислена воздухом до (4-NO_2-2-$HO_3SC_6H_3CH=)_2$ (II); изучена зависимость между выходом (4-NH_2-2-$HO_3SC_6H_3CH=)_2$ (III) при восстановлении II, чистотой III и условиями окисления. К 20 *г* Na-соли I в 280 *мл* воды при 50° прибавляют 30—33 *г* 30%-ного NaOH и 0,4 *г* $MnSO_4$ или $FeSO_4$, пропускают воздух 20 час. при скорости > 60 *л/час*, постепенно повышая т-ру до 60°; скорость вращения мешалки 550 об/мин; получают неочищ. Na-соль II с выходом 87%; при восстановлении II получают 10 *г* III 93%-ной чистоты. Время р-ции можно сократить до 10 час. при увеличении скорости подачи воздуха до 200—210 *л/час* и предварительным подогревом воздуха до 50°. Приводятся значения R_f (хроматография на бумаге) для III, (4-NH_2-2-$HO_3SC_6H_3CH_2)_2$ и 4-NH_2-2-$HO_3SC_6H_3CH_3$.

В. Скородумов

36163. О действии N-замещенных амидов кислот на изоцианаты. I. Логеман, Артини (Über die Einwirkung von N-substituierten Säureamiden auf Isocyanate. I. Logemann Willy, Artini Domenico), Chem. Ber., 1957, **90**, № 11, 2527—2531 (нем.)

Исследованы продукты взаимодействия *п*-толуолсульфонил-(Ia) или *п*-нитробензолсульфонил-(Iб)-изоцианатов с N-циклогексил-(IIa) и N-диметил-(IIб)-формамидами или N-циклогексил-(IIIa) и N-диметил-(IIIб)-ацетамидами. Если смесь Ia и IIa в толуоле медленно нагреть от —10° до ~20°, образуется в-во (IV) т. пл. 124—126° (из сп.), отвечающее по составу ф-лам: *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NHCON(CHO)C_6H_{11}$ или *п*-$CH_3C_6H_4$-$SO_2N = C(NHC_6H_{11})OCHO$, гидролизующееся щелочами или к-тами в N-(*п*-толуолсульфонил)-N′-циклогексилмочевину, т. пл. 174—176° (из трихлорэтилена), а при 130° количественно превращающееся в N-*п*-толуолсульфонил-N′-циклогексилформамидин (V), т. пл. 172—174° (из сп.), строение которого подтверждено синтезом из метилового эфира N-циклогексилизоформамида (VI) и *п*-толуолсульфамида (VII). При р-ции Ia и IIa без р-рителя при 20—30° образуются V и IV, а при 4-часовом кипячении Ia и IIa в толуоле — только V. Iб, реагируя с IIa в толуоле, дает с почти колич. выходом в-во, т. пл. 152—154°, по-видимому, аналогичное IV, количественно превращающееся при 160° в N-(*п*-нитробензолсульфонил)-N′-циклогексилформамидин, т. пл. 214—216°, и гидролизующееся в горячем подкисленном ацетоне в N-(*п*-нитробензолсульфонил)-N-циклогексилмочевину, т. пл. 196—197° (из сп.). При р-ции Ia с IIIa в толуоле как при 20°, так и при нагревании образуется N-(*п*-толуолсульфонил)-N-циклогексилацетамидин, т. пл. 148—152° (из сп.), а при взаимодействии Ia с IIб без р-рителя при 20° или с IIIб в толуоле при 50—60° образуются N-(*п*-толуолсульфонил)-N-диметилформамидин, т. пл. 133—134° (из *изо*-C_3H_7OH), и аналогичный ацетамидин, т. пл. 121—124°. Iб, т. кип. 155—157°/1 *мм*, получен 5—6-часовым пропусканием фосгена в кипящий р-р *п*-нитробензолсульфамида в $C_6H_5NO_2$ и действием эквимолярных кол-в бутил- или циклогексиламинов в холодном C_6H_6 превращен в N-бутил-(т. пл. 162—164°) и N-циклогексил-(т. пл. 195—197°)-N′-(*п*-нитробензолсульфонил)-мочевины. К теплому р-ру 14,1 *г* IIa в 42 *г* CH_3J постепенно добавляют 35 *г* Ag_2O, приливают эфир, кипятят 2 часа и получают VI, т. кип. 62—64°/18 *мм*.

1,41 *г* VI, 1,71 *г* VII и 2 *мл* спирта кипятят 15 мин. и отделяют V. Д. Витковский

36164. **Исследования в области алкилинданов. Майяр, Делюзарш, Хишам Эль-Асс** (Contribution a l'étude des alcoylindanes. Maillard Alfred, Deluzarche Antonin, Hicham El-Ass), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 2, 185—188 (франц.)

В продолжение прежних работ (РЖХим, 1957, 37547) синтезированы α(I)- и β(II)-алкилинданы, где всюду алкил — C_4H_9 (а), *втор*-C_4H_9 (б), *изо*-C_4H_9 (в), C_5H_{11} (г), C_6H_{13} (д), C_7H_{15} (е) и $C_{10}H_{21}$ (ж). I получены действием магнийорганич. соединений на инданон-1 (III) с последующей дегидратацией (действием $KHSO_4$) полученных 1-алкилинданолов-1 до 1-алкилинденов-1 (IV) и восстановлением IV H_2 в циклогексане в присутствии 5—10%-ного $Pd/BaSO_4$. Положение двойной связи в IV установлено на основании изучения ИК- и УФ-спектров. II получены (с выходом 75—80%) циклизацией α-алкилфенилпропионовой к-ты (V) по Фриделю — Крафтсу в CS_2 при 0° с последующим восстановлением по Клемменсену (в присутствии небольшого кол-ва спирта), полученных (с выходом 60—65%) β-алкилинданонов-1 (VI); V получены алкилированием $C_6H_5CH_2CH(COOC_2H_5)_2$ с последующим омылением диэтилового эфира (VII) алкилбензилмалоновой к-ты (VIII) при кипячении с избытком 25%-ного спирт. КОН и декарбоксилированием VIII при 160—170°. Получены I (приведены $n^{20}D$ и d^{20}) **а**, 1,5140, 0,927; б, 1,5191, 0,933; **в**, 1,5130, 0,924; **г**, 1,5104, 0,915; д, 1,5075, 0,912; е, 1,5054, 0,908; **ж**, 1,4842, 0,876; II (приведены т. кип. в °С/14 *мм*, $n^{20}D$, d^{20}): **а**, 120, 1,5096, 0,914; г, 134, 1,5074, 0,910; **д**, 147, 1,5045, 0,907; е, 161, 1,5030, 0,902; IV (приведены выход в %, т. кип. в °С/14 *мм*, $n^{20}D$): **а**, 70, 124, 1,5406; **б**, 40, 118, 1,5415; в, 30, 117, 1,5349; **г**, 67, 140, 1,5377; **д**, 62, 154, 1,5308; е, 60, 164, 1,5240; **ж**, 53, 196, 1,4920; **V** (приведены т. кип. в °С/*мм*): **а**, 180; **г**, 191; **д**, 198; **е**, 209; **VI** (приведены т. кип. в °С/14 *мм* и $n^{20}D$): **а**, 154, 1,5348; **г**, 166, 1,5291; д, 178, 1,5250; е, 198, 1,52205; и **VII** (приведены т. кип. в °С/14 *мм* и $n^{20}D$): **а**, 183/14, 1,4841; **г**, 196/17, 1,4830; д, 207/17, 1,4820; е, 210/15, 1,4812. Г. Крюкова

36165. **Соединения с двумя геминальными индандионовыми группами в молекуле. Гейта Л. С., Ванаг Г. Я.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 11, 3109—3114

Арилидениндандионы-1,3 (Iа—г) присоединяют индандион-1,3 (II) по активной C=C-связи, образуя арилди-(индандионил)-метаны (IIIа—г). При действии $(CH_3CO)_2O$ III (в енольной форме) отщепляют воду и превращаются в производные пирана (IVа—г). Последние дают с анилином соответствующие N-фенилзамещ. дигидропиридины (V). I, содержащие нуклеофильные заместители в арилиденовой группе, не присоединяют II. 2,75 *г* II, 2 *г* C_6H_5CHO и 10 *мл* лед. CH_3COOH нагревают до кипения, прибавляют 3 капли конц. H_2SO_4 и на другой день отделяют **Iа**, выход 72,5%, т. пл. 152°. 3 *г* **Iа**, 1,86 *г* **II** и 30 *мл* спирта кипятят 20 мин.; через 30 мин. отделяют **IIIа**, выход 86,2% (неочищ.), т. пл. 160—161° (из хлф.-сп.) (ме-

$RCH{=}C{<}(CO)_2{>}C_6H_4$ Iа—г

$RCH(CH{<}(CO)_2{>}C_6H_4)_2$ IIIа—г

IVа—г, V

а $R = C_6H_5$, **б** $R =$ *n*-$NO_2C_6H_4$, **в** $R =$ *м*-$NO_2C_6H_4$, **г** $R =$ *о*-$NO_2C_6H_4$, **IVа—г** $X = O$, **V** $X = NC_6H_5$

тод А). 2,75 *г* II, 30 *мл* спирта и 1 *г* C_6H_5CHO нагревают 1 час на водяной бане, выход **IIIа** 2 *г* (неочищ.) (метод Б). К р-ру 1 *г* **IIIа** в 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют 2 капли конц. H_2SO_4, нагревают до кипения и затем 30 мин. на водяной бане, выход **IVа** 84%, т. пл. 290°. Аналогично получают другие **III** и **IV** (указан выход в % и т. пл. в °С): **IIIб**, 82,7 (А, кипячение 4 часа) и 82,4 (Б, кипячение 30 мин.), 190—193; **IIIв**, 82,4 (Б, кипячение 1 час), 179 (разл.; при кипячении **IIIв** с органич. р-рителями из р-ра выделяется **Iв**); **IIIг**, 79,4 (А, кипячение 1 час) и 81,7 (Б, кипячение 30 мин.), 191—191,5; **IVб**, 91,9, 287; **IVв**, 91,7, 280; **IVг**, 67,9, 288 (при получении **IVб—г** кипятят и затем нагревают на водяной бане 1 час). 0,5 *г* **IVв**, 10 *мл* пиридина и 1,5 *мл* анилина нагревают на водяной бане 4,5 часа, прибавляют к фильтрату 15 *мл* лед. CH_3COOH и нагревают еще 1 час, выход **V** (R = *м*-$NO_2C_6H_4$) 0,2 *г*, т. пл. 260°. Г. Браз

36166. **Алкилирование фенантрена непредельными углеводородами. Мамедалиев, Гасанов** (Фенантренин доймамыш карбоһидрокенләрлә алкилләшмәси. Мәммәдәлиев Ю. һ., һәсәнов Ч. һ.), Элми әсәрләр. Азәрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-т, 1957, № 4, 47—54 (азерб.; рез. русск.)

Фенантрен (I) алкилируется олефиновыми углеводородами, входящими в состав фракций бензина термич. крекинга, в присутствии H_2SO_4 в соответствующие моно-, ди- и триалкилпроизводные I. При алкилировании I избытком (3—8 раза) крекинг-бензина (3—4 часа, 0—10°) в присутствии 90—92%-ной H_2SO_4 выходы моноалкил- (от амил- до ундецил-)-фенантренов максимальны, почти теоретические; изменение условий приводит к преобладанию побочных р-ций. Д. Витковский

36167. **Факторы роста растений. XII. α-(Нафтил-1)-изомасляная и α-(*n*-хлорфенил)-изомасляная кислоты. Жюлиа** (Facteurs de croissance des plantes. XII. Sur l'acide α-(naphtyl-1)-isobutyrique et l'acide α-(*p*-chlorophényl)-isobutyrique. Julia Marc), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 7, 928—930 (франц.)

С целью испытаний в качестве факторов роста растений синтезированы α-$C_{10}H_7C(CH_3)_2COOH$ (I) и *n*-$ClC_6H_4C(CH_3)_2COOH$ (II). I получена р-цией Реформатского из α-тетралона (III) и $(CH_3)_2CBrCOOC_2H_5$ (IV) с последующим дегидрированием и омылением промежуточного этилового эфира (V) α-(3,4-дигидронафтил-1)-изомасляной к-ты (VI) в I. Каталитич. гидрирование V дало этиловый эфир (VII) α-(1,2,3,4-тетрагидронафтил-1)-изомасляной к-ты (VIII). I получена также метилированием α-$C_{10}H_7CH_2CN$ (IX) с помощью CH_3J или $(CH_3)_2SO_4$ (X) в C_6H_6 в присутствии $C_2H_5C(CH_3)_2ONa$ (XI) с последующим гидролизом образовавшегося α-$C_{10}H_7C(CH_3)_2CN$ (XII) до α-$C_{10}H_7C(CH_3)_2CONH_2$ (XIII); последний легко гидролизуется в I действием $C_5H_{11}ONO$ (XIV). При попытке ввести две CH_3-группы в α-$C_{10}H_7CH_2COOC_2H_5$ (XV) (т. кип. 134—141°/0,8 *мм*; **XV** получен при кипячении **IX** с конц. H_2SO_4 в сп.), кипячением ~ 12 час. с CH_3J и $(CH_3)_3COK$ (XVI) в $(CH_3)_3COH$ (XVII) был получен лишь α-$C_{10}H_7CH(CH_3)COOC_2H_5$ (**XVIII**, к-та **XIX**), т. кип. **XVIII** 144—148°/0,8 *мм*; также неудачны были попытки метилировать **XVIII** с помощью CH_3J в C_6H_6 в присутствии **XI** или с помощью **X** в присутствии **XVI**. Аналогично получению **I** из **IX** получена **II** действием CH_3J на *n*-$ClC_6H_4CH_2CN$ (**XX**) через *n*-$ClC_6H_4C(CH_3)_2CN$ (**XXI**). Нагревают 7 *г* Zn в 70 *мл* C_6H_6 с 14,6 *г* **III** и 19,6 **IV**, выливают в разб. H_2SO_4, и из бензольного слоя получают **V**, выход 40%, т. пл. 56° (из петр. эф.). Если после окончания р-ции нагревать 15 мин., то наряду с **V** образуется немного α-тетралиден-α-тетралона, т. пл. 128°. 1 *г* **V** кипятят с 5 *мл* 10 н. КОН в 10 *мл* $CH_3OCH_2CH_2OH$ (**XXII**) и получают 0,8 *г* **VI**, т. пл. 103—104° (из петр. эф.). 1 *г* **V** нагревают (30 мин., 220°) с 110 *г* S, полученный продукт омыляют аналогично омылению **V** и получают 0,5 *г* **I**, т. пл. 120° (из петр. эф.). 3 *г* **V** в спирте гидрируют над Pt (из PtO_2) и получают **VII**, т. кип. 120—122°/0,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5235; **VIII**, т. пл. 100° (из петр. эф.).

16,7 *г* IX, 38 *г* CH_3J в 50 *мл* C_6H_6 и 2 н. **XI** в 100 *мл* C_6H_6 оставляют на ~12 час. (20°), кипятят 3 часа, выливают в воду и после обычной обработки получают **XII**, выход 41%, т. кип. 143—147°/0,8 *мм*, т. пл. 44° (из петр. эф.); при метилировании с помощью **X** выход **XII** 31%. При кипячении 2 часа 16 *г* **IX** с **XVI** (из 11,7 *г* K в 150 *мл* **XVII**), последующем добавлении 21,6 *г* **X**, кипячении ~12 час., выливании в воду и обычной обработке выделен амид **XIX**. 1 *г* **XII** кипятят 24 часа с 1 *г* KOH и 1 *мл* воды в 25 *мл* диэтиленгликоля (или с 4 *мл* 10 н. KOH и 20 *мл* **XXII**) и после обычной обработки получают 0,6—0,8 *г* **XIII**, т. пл. 81° (из петр. эф.); действием **XIV** на **XIII** по методу, описанному ранее (Sperber и др., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3091) получают **I** с выходом 35%. К 15 *г* **XX** в 50 *мл* C_6H_6 и 31 *г* CH_3J добавляют постепенно 100 *мл* 2 н. **XI** и размешивают 3 часа; через 12 час. (~ 20°) кипятят 3 часа, выливают в воду и после обычной обработки получают **XXI**, выход 89%, т. кип. 142—145°/18 *мм*, $n^{22,4}D$ 1,5221; **II**, выход 91%, т. пл. 124° (из разб. сп.); этиловый эфир **II**, т. кип. 149—151°/15 *мм*, $n^{21,6}D$ 1,5060; циклопентиловый эфир **II** получен кипячением 2 часа 10 *г* **II** с 100 *мл* $SOCl_2$ и последующим добавлением 120 *мл* C_6H_6, 4,3 *г* циклопентанола и 10 *г* пиридина, выход 46%, т. кип. 120°/0,5 *мм*, $n^{18}D$ 1,5135. Сообщение XI см. РЖХим, 1957, 71668. Г. Крюкова

36168. Об ароматических азосоединениях. Реакция Гриньяра с *о*-метоксиазосоединениями нафталинового ряда. Ризалити (Ricerche sugli azocomposti aromatici. Reazione di Grignard degli *o*-metossi-azocomposti nella serie della naftalina. Risaliti Amerigo), Ann. chimica, 1957, **47**, № 10, 1119-1127 (итал.)

1-метокси-2-фенилазонафталин (**I**) и 2-метокси-1-фенилазонафталин (**II**) реагируют с C_6H_5MgBr (**III**) с образованием соответственно 1-фенил-2-фенилазонафталина (**IV**) и 2-фенил-1-фенилазонафталина (**V**). Замещение метоксила в **I** и **II** происходит по тому же механизму, как и замещение метоксила в других соединениях с электроно-акцепторными заместителями в орто-положении. Образующиеся **IV** и **V** в условиях р-ции частично восстанавливаются до 1-фенил-2-аминонафталина (**VI**) и 2-фенил-1-аминонафталина (**VII**) соответственно. 1-метилтио-2-фенилазонафталин (**VIII**) при действии **III** только восстанавливается до соответствующего гидразопроизводного (**IX**), причем группа SCH_3 остается незатронутой. 7,86 *г* **I** в 50 *мл* абс. C_6H_6 обрабатывают р-ром **III**, через 6 час. (~ 20°) разлагают р-ром NH_4Cl, извлекают бензолом, отгоняют с паром и остаток хроматографируют на Al_2O_3 в C_6H_6, получают **IV**, выход 2,59 *г* (неочищ.), т. пл. 100—101° (из лигр.), и **VI**, выход 2,55 *г* (неочищ.), т. пл. 96° (из лигр.); N,N-диацетильное производное, т. пл. 105—107°. Аналогично из 7,86 *г* **II** получают 2,1 *г* **V**, т. пл. 64—65°, и 2 *г* **VII**, т. пл. 105° N-ацетильное производное, т. пл. 236° (из сп.); N,N-диацетильное производное, т. пл. 149—150° (из разб. сп.). К кипящему р-ру 12,7 *г* *бис*-(2-ацетиламинонафтил-1)-дисульфида в 420 *мл* спирта прибавляют понемногу р-р 25,4 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 125 *мл* воды, фильтруют и обрабатывают 21 *г* $(CH_3)_2SO_4$, получают 12,5 *г* 1-метилтио-2-ацетиламинонафталина (**X**), т. пл. 121—122° (из лигр.). Кипятят 5 час. р-р 13,5 *г* **X** и 65 *г* NaOH в 450 *мл* спирта и 250 *мл* воды, разбавляют 500 *мл* воды, отгоняют спирт и извлекают эфиром, получают 7,5 *г* 1-метилтио-2-аминонафталина (масло). Его обрабатывают 4,2 *г* C_6H_5NO в CH_3COOH, оставляют на 48 час., выливают в воду, подщелачивают содой, извлекают бензолом и хроматографируют на Al_2O_3, получают 5,2 *г* **VIII**, т. пл. 72° (из петр. эф.). При взаимодействии 5,56 *г* **VIII** с **III** (как выше) получают **IX**, т. пл. 117—118° (из лигр.), и **VIII**. При окислении $NaNO_2$ **IX** дает **VIII**. В. Беликов

36169. Реакция нафталина с бензол- и *п*-толуолсульфонилхлоридами по Фриделю — Крафтсу. Балья, Матью (The Friedel — Crafts reaction of naphthalene with benzene- and *p*-toluene-sulphonyl chloride. Baliah V., Mathew Aleykutty), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 6, 434—438 (англ.)

Изучено влияние катализаторов (К) и р-рителей (Р) на выход и соотношение изомерных α- и β-нафтилсульфонов (НС) при р-ции нафталина (**I**) с бензолсульфонилхлоридом (**II**) и *п*-толуолсульфонилхлоридом (**III**). Для различных сочетаний К и Р найдены оптимальные т-ры р-ции, ниже которых р-ция замедлена, а выше происходит осмоление. На соотношение изомеров наибольшее влияние оказывает т-ра р-ции: ниже 100° преобладает α-, при 200° β-замещение. Р при равных т-рах мало влияют на соотношение изомеров. 0,1 моля **I**, 0,1 моля **II** или **III**, 0,15 моля К нагревают 30 мин. в 75 *мл* $C_6H_5NO_2$ (**IV**) (или 2 часа для **II** и 15 час. для **III** в 200 *мл* CH_2Cl_2, $ClCH_2$-CH_2Cl (**V**) или CCl_4) охлаждают, разлагают разб. HCl, кристаллизуют из спирта и получают смесь α- и β-НС. Соотношение α- и β-НС определяют по т-ре плавления и по УФ-спектру (приведены т-ры плавления смесей α- и β-НС и УФ-спектры). Ниже перечислены К, Р, т-ра р-ции в °C, т. пл. смеси изомеров в °C и соотношение α- и β-НС, определенное по т-ре плавления и по УФ-спектру. При ацилировании **II**: $AlCl_3$, —, 100—110, 68, 80—82, 65 : 35, 65 : 35; $SnCl_4$, —, 130—140, 75, 82—85, 69 : 31, 70 : 30; $FeCl_3$, —, 100—110, 64, 78—82, 52 : 48, 53 : 47; $ZnCl_2$, —, 200, 85, 114—115, 5 : 95, 3 : 97; $AlCl_3$, **IV**, 140—160, 86, 112—114, 7 : 93, —; $SnCl_4$, **IV**, 140—160, 56, 108—112, 10 : 90, —; $FeCl_3$, **IV**, 130—140, 73, 104—106, 17 : 83, —; $AlCl_3$, CH_2Cl_2, 30, 20, 93—95, 91 : 9, 93 : 7; $AlCl_3$, **V**, 30, 25, 99—101, 100 : 0, 100 : 0; $AlCl_3$, CCl_4, 30, 18, 90—92, 83 : 17, —; при ацилировании **III**: $AlCl_3$, —, 100—110, 59, 109—110, 65 : 35, 64 : 36; $SnCl_4$, —, 130—140, 76, 102—106, 76 : 24, 73 : 27; $FeCl_3$, —, 100—110, 62, 107—108, 82 : 18, 85 : 15; $ZnCl_2$, —, 200, 89, 159—160, 4 : 96, 3 : 97; $AlCl_3$, **IV**, 140—160, 86, 145—150, 15 : 85, —; $SnCl_4$, **IV**, 140—160, 64, 144—147, 17—83, —; $FeCl_3$, **IV**, 130—140, 67, 152—155, 10 : 90, —; $AlCl_3$, CH_2Cl_2, 45, 58, 100—102, 71 : 29, 66 : 34; $AlCl_3$, **V**, 45, 60, 119—120, 100 : 0, 100 : 0; $AlCl_3$, CCl_4, 45, 63, 107—108, 81 : 19, 87 : 13. Л. Виноград

36170. О *бис*-дифениленфульгидах и расщеплении *бис*-дифениленфульгеновой кислоты на оптически активные компоненты. Гольдшмидт, Ридле, Рейхардт (Über die Bisdiphenylenfulgide und die Spaltung der Bisdiphenylenfulgensäure in optisch aktive Komponenten. Goldschmidt Stefan, Riedle Rudolf, Reichardt Alfred), Liebigs Ann. Chem., 1957, **604**, № 1-3, 121—132 (нем.)

Установлено строение трех в-в, синтезированных ранее (Stobbe H., Ber., 1905, **38**, 3673) и названных «изомерными» *бис*-дифениленфульгидами (**I**). Лишь одно из этих в-в, черное, является **I**. Красное в-во имеет строение RC=CC(O)OC(O)CHCHR (**II**), а желтое строение RCHC=C(CHR)C(O)OCO (**III**), где R = = *o,o'*-$C_6H_4C_6H_4$. Из *бис*-дифениленфульгеновой к-ты (**IV**) выделена (+)-**IV**, которая быстро превращается в рацемат. С целью получения в-в, аналогичных по строению **I**, и расщепления их на оптич. изомеры синтезирован имид **IV** (**V**); попытки замещения H у атома N в **V** на $HOOCCH_2$-группу не дали положительного результата. Растворяют 0,28 *г*-атома K в 300 *мл* $(CH_3)_3COH$, прибавляют при 0° 0,25 моля флуоренона (**VI**) и 40 *г* $(CH_2COOCH_3)_2$ (**VII**), кипятят 40 мин., прибавляют 100 *мл* воды и 3 *мл* конц. HCl, отгоняют бутанол в вакууме, остаток промывают эфиром, суспендируют в 500 *мл* воды, фильтруют, фильтрат подкис-

зяют, извлекают дифениленфульгеновую к-ту (**VIII**) эфиром и после удаления эфира кипятят ее 3 часа с избытком CH_3COCl; выход дифениленфульгида 20—22 *г*, т. пл. 211° (из хлф.). Осадок, полученный после отделения соли **VIII**, встряхивают 6 час. с 500 *мл* 10%-ной H_2SO_4, фильтруют, получают 26—28 *г* **IV**, которые кипятят 5 час. с 110 *мл* CH_3COCl; выход **I** 42%, т. пл. 208—209° (разл.; из хлф.). При замене **VII** диэтиловым эфиром янтарной к-ты (**IX**) выход **I** 27%, при применении $(CH_3)_3COOCCH_2CH_2COOC(CH_3)_3$ выход **I** 65%. 10 *г* **I** кипятят 1 мин. в $(COOC_2H_5)_2$; получают 9—9,5 *г* фотоангидрида **I**, т. пл. 291°. Повторяют опыт получения **I**, беря вместо **VII** 13 *г* **IX** и выделяют из осадка **II** с выходом 40—47%, т. пл. 261°. Кипятят 20 мин. 10 *г* **II**, 220 *мл* $(COOCH_3)_2$ и 5 капель диметиланилина; через несколько дней выпадает **III**, выход 9—9,5 *г*, т. пл. 284° (разл.; из хлф.). 2 *г* **III**, 0,8 *г* NaOH и 60 *мл* 50%-ного спирта кипятят 6 час., на следующий день фильтруют, осадок встряхивают с разб. HCl, фильтруют и осадок кипятят с CH_3COCl; получают смесь приблизительно равных кол-в **II** и **III**. Гидрирование **I** в тетрагидрофуране (**X**) в присутствии Pt дает **III**. Гидрированием **II** в этилацетате получают *бис*-дифенилентатрагидрофульгид (**XI**) с выходом 90%, т. пл. 245,5° (из этилацетата). Превращение **III** в **XI** осуществляют восстановлением Zn-пылью в лед. CH_3COOH. В р-р 2 *г* **II** в 450 *мл* этилацетата пропускают при т-ре —15° 5%-ный озон 75 мин., добавляют 1 *г* 5%-ного Pd/C и после гидрирования выделяют 0,66 *г* **VI** и 0,83 *г* флуоренилщавелевоуксусной к-ты, т. пл. 166° (разл.; из хлф.). При озонировании **III** (0°, 5 час.) получают 10% **VI** и смолу. Окисление **I** и **II** $KMnO_4$ в ацетоне дает 71% **VI**. Растворяют при нагревании 25 *г* **I** и 5 *г* NaOH в 600 *мл* 50%-ного спирта, выливают в разб. HCl и фильтруют; выход **IV** 88%, т. пл. 238° (разл.; из CH_3CN). К кипящему р-ру 0,01 моля **IV** в 500 *мл* спирта прибавляют 0,02 моля бруцина, фильтруют, оставляют на сутки при охлаждении; получают 2,2 *г* монобруциновой соли **IV**, т. пл. 209—209,5° (разл.; из хлф.), $[\alpha]^{20}D$ —29,5° (*с* 0,42; хлф.). Обработкой соли 1%-ной NaOH и последующим подкислением выделяют (+)-**IV**, $[\alpha]^{20}D$ +9,1°; через 22 мин. $[\alpha]^{20}D$ 0°. К р-ру 0,033 моля **I** в 300 *мл* **X** добавляют 7 *мл* конц. NH_4OH, выпаривают досуха и остаток обрабатывают 0,5 н. HCl; выход моноамида **IV** 95%, т. пл. 183°. Действием CH_3N_2 в ацетоне на амид **IV** получают $RC{=}C(CONH_2)C(COOCH_3){=}CR$ (**XII** R = $=C_6H_4C_6H_4$) с выходом 74,7%, т. пл. 246° (разл.; из циклогексана-ацетона). К р-ру 1,9 *г* **XII** в **X** прибавляют р-р 1,5 *г* Na в CH_3OH и кипятят 30 мин.; подкислением выделяют 1,8 *г* **V**, т. пл. 244—245° (разл.; из диоксана-петр. эф.). При облучении УФ-светом **V** превращается в в-во с т. пл. 315° (разл.; из толуола); это же в-во образуется при нагревании **V** с $(COOC_2H_5)_2$ и диметиланилином. Работу с **I**, **II**, **III** и **V** проводят в отсутствие света. Приведены кривые УФ-спектров **I**, **II**, **III**, **IV** и дифениленакриловой к-ты. П. Аронович

36171. О некоторых замещенных антраценах и антрахинонах. Крофорд, Левин, Элофсон, Сандин (Observations on some alhyl substituted anthracenes and atnhraquinones. Crawford Robert J., Levine Sidney, Elofson Richard M., Sandin Reuben B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3153—3156 (англ.)

Изучалось полярографич. (ПВ) и хим. восстановление (ХВ) антрахинона (**Iа**), 1-метил-(**Iб**), 2-метил-(**Iв**), 1,2-диметил-(**Iг**), 1,3-диметил (**Iд**), 1,4-диметил-(**Iе**), 1,2-циклопентено-(**Iж**)-антрахинона и 1′,2′,3′,4′-тетрагидро-1,2-бензантрахинона (**Iз**). ПВ проводилось при 25° в р-ре (1 : 1) *изо*-C_3H_7OH: 0,1 *М* ацетатный буфер (АБ) (pH 5,6) или в р-ре 0,1 *М* HCl в 50%-ном *изо*-C_3H_7OH (pH 1,5) при конц-ии $1{,}5\cdot10^{-4}$ *М*. Приведены данные (в-во, $E_{1/2}$ при pH 5,6 и 1,5) **Iа**, 0,43, 0,18; **Iб**, 0,48, 0,23; **Iв**, 0,44, 0,19; **Iг**, 0,51, 0,25; **Iд**, 0,50, 2; **Iе**, 0,53, 0,29; **Iж**, 0,47, —; **Iз**, 0,49, —. Образование семихинона (**II**) при ПВ по этим данным не установлено, однако предварительные результаты ПВ при pH 13,7 (в 0,1 *М* р-ре окиси триметиламмония (**III**), указывают на образование **II**. При ХВ тех же в-в $TiCl_3$ в р-ре АБ или HCl (**Iе** не восстанавливается в последнем случае), а также $Na_2S_2O_4$, в 0,1 *М* **III** установлены соответствующие закономерности изменения потенциалов выделения на обоих электродах, хорошо совпадающие с найденными при ПВ. Контрольное электрохим. восстановление (ЭВ) на примере $0{,}5\cdot10^{-4}$ *М* р-ра **Iг** в 50%-ном *изо*-C_3H_7OH в спец. электролитич. ячейке с ртутным катодом и насыщ. к. э. проводилось в атмосфере чистого N_2 при тщательном контроле величины катодного потенциала. При этом также установлен ряд закономерностей, в частности, по-видимому, полная обратимость изомеризаций α-замещ. **Iа** в оксантрол (**IV**). В 0,1 *М* HCl **Iг** медленно превращается в гидрохинон (**V**), который не изомеризуется в **IV** в заметной степени. **Iг** в этих условиях медленно восстанавливается в **V**. Описано получение и окисление 9,10-диметил-1′,2′,3′,4′-тетрагидробензантрацена (**VI**), т. пл. 89—90°; пикрат, т. пл. 153—154°, и 1,2,9,10-тетраметилантрацена (**VII**), т. пл. 52—54°. Тогда как **VI** даже под длительным воздействием O_2 не изменялся, **VII** уже через 7 дней превращался в в-во с т. пл. 50—72°, выделял газ при 109° и давал положительную пробу на перекись. И. Леви

36172. Винилантрацены. Хокинс (Vinylanthracenes. Hawkins E. G. E.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3858—3862 (англ.)

Дегидратацией соответствующих вторичных спиртов получены 9-, 1- и 2-винилантрацены (**I**, **II**, **III**; **IV** антрацен) и 9-, 1- и 2-изопропенил-**IV** (**V**, **VI**, **VII**). Из 150 *г* **IV** (дающего голубую флуоресценцию) в 960 *мл* безводн. C_6H_6 действием 360 *мл* CH_3COCl в присутствии 225 *г* $AlCl_3$ при —5—0° получают 9-ацетил-**IV** (**IVа**), выход 73—156 *г*, т. пл. 74—76° (из сп. и этилацетата). К 22 *г* **IVа** в 100 *г* $C_6H_5NO_2$ постепенно прибавляют 13,4 *г* $AlCl_3$, через 2,75 часа приливают 100 *г* C_6H_6, отделяют комплекс, разлагают водой, извлекают $CHCl_3$ и выделяют из вытяжки 2-ацетил-**IV** (**IVб**), выход 8 *г*, т. пл. 190—192° (из этилацетата и из петр. эф.). Из этилацетатного маточного р-ра от **IVб** выделяют 2,5 *г* 1-ацетил-**IV** (**IVв**), т. пл. 107,5—109°. При изомеризации 110—120 *г* **IVа** общий выход примерно равных кол-в **IVб** — **IVв** составляет 15—20%. В первоначальных опытах по получению **IVа—в**, предпринимавшихся в различных условиях, наряду с моноацетильными производными были получены растворимый в спирте диацетил-**IV**, т. пл. 165—170° (из петр. эф. и из $CHCl_3$), и нерастворимый в спирте диацетил-**IV**, т. пл. 215—216° (из толуола). 98 *г* **IVа** восстанавливают в токе N_2 10 *г* $LiAlH_4$ в эфире по методу экстракции и получают 82,5 *г* 1-(антрил-9′)-этанола (**VIII**), т. пл. 120—122,5° (из сп.). В одном опыте одновременно образовалось нерастворимое в спирте в-во, по-видимому, *бис*-[1-(антрил-9′)]-этиловый эфир, т. пл. 240—245° (из бзл.-ацетона). Аналогично **VIII** из **IVв** синтезирован 1-(антрил-1′)-этанол (**IX**), т. пл. 116—118° (из сп.), из 81 *г* **IVб** получено 72 *г* 1-антрил-2′)-этанола (**X**), т. пл. 162—163,5° (из CH_2Cl_2). 20 *г* **VIII** нагревают при 200—250°/1 *мм* в присутствии 0,5 *г* $KHSO_4$ и из дистиллята выделяют 12 *г* **I**, т. пл. 64—67° (из петр. эф., затем из смеси CH_3OH-сп.-петр. эф.). Для доказательства строения **I** синтезирован встречным путем по методу Виттига (РЖХим, 1955, 34535; 1956, 50805) из 9-антральдегида и трифенилфосфинметилена. **VIII** при перегонке в отсутствие $KHSO_4$ в одних случаях дает, в других не дает **I**, что,

очевидно, зависит от степени чистоты **VIII**. При разгонке маточных р-ров после кристаллизации **VIII** выделены I и в-во, которое, судя по данным спектроскопич. измерений и т. пл. 89—91° (из петр. эф.), является 1-(9',10'-дигидроантрил-9')-этанолом. При перегонке (0,5 *мм*) 5 *г* **VIII** над 0,5 *г* твердого KOH в дистилляте получен неизмененный **VIII**, содержащий немного **IV**; вес неперегнавшегося остатка 2,8 *г*, При нагревании 4 *г* **IX** (200°/0,5 *мм*) в присутствии небольшого кол-ва $KHSO_4$ отгоняется II, т. пл. 58—61° (из сп.); полимерный остаток от перегонки (1,2 *г*, в опытах большего масштаба часто значительно больше), перегоняющийся при ~ 340° (т-ра бани)/0,8 *мм*, вероятно, является димером. 5 *г* X нагревают в вакууме в присутствии следов фенил-β-нафтиламина (**XI**) и отгоняют **III**, т. пл. 186,5—188° (из сп.). Вес полимерного остатка (1,7 *г*) значительно увеличивается за счет выхода **III**, если дегидратацию X проводят в присутствии $KHSO_4$. При перегонке 1,5 *г* **IX** над небольшим кол-вом KOH дистиллят представляет собою в основном неизмененное исходное в-во со следами **III**; вес остатка при перегонке 0,7 *г*. Озонолиз II и **III** с последующей обработкой продуктов р-ции H_2O_2 приводит соответственно к антрахинонкарбоновой-1 и антрахинонкарбоновой-2 к-там, что подтверждает строение II и III. К CH_3MgJ (из 7 *г* CH_3J и 1 *г* Mg) в эфире прибавляют 5 *г* **IVв** в 100 *мл* C_6H_6, кипятят 4 часа и после разложения и разгонки эфирно-бензольного слоя получают 4,5 *г* не кристаллизующегося **VI**. В аналогичных условиях из 5 *г* **IVб** после разложения и удаления эфира и C_6H_6 получено 5 *г* в-ва с т. пл. 152—154° (из бзл. и из сп.), которое является 2-(антрил-2')-пропанолом-2. Перегонка последнего в вакууме в присутствии $KHSO_4$ и **XI** приводит к **VII**, т. пл. 150—152° (из петр. эф. и CH_3OH-сп.). **IVa** не изменяется при действии CH_3MgJ или CH_3Li. К Гриньярову реактиву из 1 *г* Mg и 5 *г* 9-бром-**IV** [т. пл. 100—101° (из петр. эф.)] (кипячение 24 часа) прибавляют эфирный р-р 5 *мл* ацетона, нагревают 1 час, оставляют на 12 час. и после обычной обработки получают 1,7 *г* **IV** и смолу, на которой выделяют 9-бром-**IV** и V, т. пл. 84,5—86° (из сп.). К 1 *г* I в 7 *мл* CS_2 при охлаждении льдом прибавляют за 10 мин. 0,8 *г* Br_2 в 5 *мл* CS_2, оставшееся по удалении CS_2 масло нагревают с CH_3COOK в CH_3COOH и после разгонки при 1 *мм* получают, вероятно, ацетоксивинил-**IV**, т. пл. 97—101° (из сп., петр. эф.). Г. Браз

36173. Синтез N-(α- и β-антрахинонил)-β-аминопропионовых кислот и их производных. Пуренас, Виткус (N-(α- ir β-antrachinonil)-β-amino propionių rūgščių ir jų darinių sentezė. Purėnas A., Vitkus J.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1957, 6, 179—184 (лит.; рез. русск.)

α- и β-Аминоантрахиноны реагируют с метилакрилатом или акрилнитрилом в присутствии лед. CH_3COOH (запаянная трубка, 60—70 час., 115—120°), образуя метиловый эфир (выход 53%, т. пл. 112—113°) и нитрил (выход 16%, т. пл. 135—136°) N-(α-антрахинонил)-, и метиловый эфир (выход 48%, т. пл. 128—130°) и нитрил (выход 10%, т. пл. 151—152°) N-(β-антрахинонил)-β-аминопропионовых к-т. Соответствующие свободные к-ты (т. пл. 188° и 229—230°) получаются гидролизом эфиров или нитрилов водно-спирт. KOH и дают нестойкие хлоргидраты, т. пл. 187 и 229°. Д. Витковский

36174. Изучение производных пирацена. Улучшенные синтезы. Андерсон, Андерсон (Studies related to puracene. An improved synthesis. Anderson Arthur G. Jr, Anderson Robert G.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1197—1200 (англ.)

Расстояние между *пери*-С-атомами аценафтена (I) больше, чем у *пери*-С-атомов нафталина (II). Это делает невозможным получение пирацена (III) по Фриделю — Крафтсу из производных I путем электрофильного замещения. Однако, если один из шестичленных циклов I прогидрировать, становится возможным замыкание второго пятичленного цикла. III получен из 1,4-дибромтетралина (IV) через 1,2,3,4-тетрагидро-1,4-нафталиндиуксусную к-ту (V), 1-кето-2а,3,4,5-тетрагидро-5-аценафтенуксусную к-ту (VI), 2а,3,4,5-тетрагидро-5-аценафтенуксусную к-ту (VII) и 2а,3,4,4а-тетрагидропираценон-1 (VIII). Попытка получения III путем циклизации 5,6-ди-(бромметил)-I (IX) и диметилового эфира (Xa) 5,6-аценафтендикарбоновой к-ты (X) успеха не имела. 132 *г* тетралина, 356 *г* N-бромсукцинимида в присутствии перекиси бензоила кипятят 30 мин. в 2 *л* CCl_4, получают IV, выход 54%, т. пл. 94—95° (из гексана). IV при кипячении в спирте за 30 мин. превращается в II. 480 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ добавляют к 23 *г* расплавленного Na в 1,3 *л* ксилола (XI). Полученный р-р за 1 час приливают к 104 *г* IV в 650 *мл* XI при кипении, кипятят еще 1 час, отгоняют избыток $CH_2(COOC_2H_5)_2$ и XI под вакуумом и получают 1,2,3,4-тетрагидро-1,4-нафталиндималонат (XII). XII гидролизуют 5 час. кипячением с 303 *г* KOH, 303 *мл* воды и 330 *мл* спирта и получают 93 *г* неочищ. 1,2,3,4-тетрагидро-1,4-нафталиндималоновой к-ты, к-ты, ее нагревают 30 мин. при 140°, затем 20 мин. при 180° до прекращения выделения CO_2 и получают неочищ. V, выход 71%, т. пл. 166—169° (субл. при 180°/5 *мм*). 50 *г* неочищ. V и 500 *г* полифосфорной к-ты (XIII) нагревают 40 мин. при 70—80°, выливают в 2 *л* воды и через 10—12 час. выделяют VI, выход 72%, т. пл. 132—155°; или нагревают 15 мин. 9 *г* V с 52 *мл* $SOCl_2$, отгоняют избыток $SOCl_2$ в вакууме, остаток растворяют в 100 *мл* $C_6H_5NO_2$ и за 2 часа добавляют к 19 *г* $AlCl_3$ в 300 *мл* $C_6H_5NO_2$ при 0°, оставляют при 0° на 10—12 час., гидролизуют льдом и 10%-ной HCl и получают VI, выход 61%. 7,1 *г* VI, 35 *мл* 99%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, 28 *мл* спирта, 35 *мл* диэтиленгликоля и 3,3 *г* KOH восстанавливают по Кижнеру, получают VII, выход 90%, т. пл. 99—101° (из петр. эф.). 5,5 *г* VII обрабатывают 50 *г* XIII и получают VIII, выход 80%, т. пл. 96—100° (из лигр.). VIII превращается в 2а,3,4,4а-тетрагидро-III (XIV) известным способом (Anderson Jr., Wade, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2274). Смесь 0,24 *г* XIV, 15 *мл* сухого C_6H_6, 0,1 *г* 5%-ного Rh/Al_2O_3 нагревают 18 час. при 290±10° в запаянной трубке, отделяют катализатор, концентрируют и получают III, выход 81%, т. пл. 215—216° (из блз.). 308 *г* $AlCl_3$ добавляют за 2 часа к р-ру 154 *г* I и 234 *г* CH_3COCl в 850 *мл* CS_2 при 42°, через 6 час. охлаждают до 0°, разлагают льдом и 10%-ной HCl, осадок экстрагируют спиртом и получают 5,6-диацетилаценафтен (XV), выход 59%, т. пл. 149° (из сп.); диоксим, т. пл. 196—197° (из толуола). 11,5 *г* XV в 50 *мл* диоксана при 60—70° окисляют р-ром KClO и получают X, выход 81%, т. пл. 290—296°; Xa (получен действием CH_2N_2), выход 59%, т. пл. 140—141° (из CH_3OH). К смеси 0,13 *г* $LiAlH_4$ в 15 *мл* тетрагидрофурана (XVI) добавляют при 0° 0,6 *г* Xa в 15 *мл* XVI, кипятят 1 час, охлаждают до 0°, разлагают избыток $LiAlH_4$ и получают 5,6-ди-(оксиметилен)-аценафтен (XVII), выход 72%, т. пл. 141—142° (из этилацетата). 0,5 *г* XVII растворяют в 75 *мл* C_6H_6 в присутствии пиридина, при 0° добавляют 2,48 *г* PBr_3, размешивают при 55° 2 часа, охлаждают до 0°, приливают 30 *мл* воды и получают IX, выход 80°, т. пл. 160—162° (из гексана). Л. Виноград

36175. Трибензотропон, полученный в результате 1,3-перегруппировки. Стайлс, Либби (Tribenzotropone from a 1,3-rearrangement. Stiles Martin, Libbey Arthur J., Jr), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1243—1246 (англ.)

При разложении диазониевой соли 9-(*о*-аминофенил)-флуоренола-9 [из 2,05 *г* 9-(*о*-аминофенил-флуоренола-9 (I)] в кислой среде при 20° наряду с 9-(*о*-оксифенил)-флуоренолом-9 [выход 0,604 *г*, т. пл. 133—134° (из хлф.-петр. эф.)] образуется трибензотропон (**II**) [выход 0,457 *г*, т. пл. 178—179° (из бзл.); оксим, т. пл. 196—197° (из бзл.)], возникающий в результате не описанной до сих пор 1,3-перегруппировки. Восстановление II $NaBH_4$ приводит к соответствующему карбинолу (III), выход 80%, т. пл. 118—119°. Строение **II** подтверждено превращением его при сплавлении с KOH в *о*-терфенилкарбоновую-2 к-ту (выход 61%; S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 154,5—155°), образующую при обработке $SOCl_2$ 4-фенилфлуоренон (**IV**), т. пл. 116—117° (из бзл.-петр. эф.). Заведомый образец IV синтезирован следующим образом; хлорангидрид флуоренонкарбоновой-4 к-ты при обработке Na_2O_2 в $CHCl_3$ образует соответствующую диацилперекись, т. пл. 167° (разл.), которая при кипячении в C_6H_6 дает IV, выход 65%, т. пл. 116—117° (из CH_3OH). Аналогично из флуоренонкарбоновой-1 к-ты через хлорангидрид (т. пл. 134—135°) и соответствующую диацилперекись [т. пл. 157° (разл.)] получен 1-фенилфлуоренон (V), т. пл. 120—121° (из сп.); оксим, т. пл. 235—236°. Для получения исходного I к 25,8 *г о*-броманилина в 100 *мл* эфира прибавляют сначала за 1 час 365 *мл* 1,09 *М* эфирного р-ра *н*-C_4H_9 Li, а через 30 мин. за 1 час 36 *г* флуоренона и оставляют на 12 час., выход I 2,28 *г*, т. пл. 142,5—143° (из бзл.). Из хим. и спектральных свойств **II** и **III** следует, что трибензотропилиевый ион менее устойчив, чем ион тропилия. Приведены кривые УФ-спектров **II** и **III**. УФ-спектры II—V и ИК-спектр **III**. Н. Кологривова

36176. **Синтез 3,4-бензфлуорена и некоторых его монометилированных производных. Кин, Скофилд** (The synthesis of 3 : 4-benzofluorene and some of its monomethyl derivatives. Keene B. R. T., Schofield K.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3181-3186 (англ.)

Исходя из этилового эфира 2-оксоциклогексанкарбоновой к-ты (I), 5-метил-I (**II**), 4-метил-I (**III**) или 3-метил-I (**IV**) синтезированы (см. Cook и др., J. Chem. Soc., 1935, 1319) соответственно этиловый эфир 1-β-нафтилметил-2′-оксоциклогексанкарбоновой к-ты (V, VI к-та), 5-метил-V (**VII**), 4-метил-V (**VIII**) и 3-метил-V (IX). Циклизацией **V** превращен в этиловый эфир 6,7,8-13-тетрагидро-3,4-бензфлуоренкарбоновой-13 к-ты (X), **VII** — в 7-метил-**X** (**XI**), а **VIII** — в 6-метил-X (XII). Из X получен 3,4-бензфлуорен (XIII), из XI — 7-метил-XIII (**XIV**), из **VIII** — 6-метил-XIII (XV). Другим путем **XIII** образовался из бензилового эфира **VI** (**XVI**) через 2-β-нафтилметилциклогексанон (**XVII**) и 5,6,7,8-тетрагидро-**XIII** (**XVIII**), а также из 2-бензил-α-тетралона (**XIX**) через гекса(?)-гидро-XIII (XX). Из IX после гидролиза образовался 6-метил-XVII (XXI), а при попытке циклизации только немного в-ва $C_{21}H_{34}O_3$, т. пл. 79—80° (из водн. CH_3OH). 8-метил-XIII (XXII) синтезирован, исходя из этилового эфира 2-метил-4-оксоциклогексен-2-карбоновой-1 к-ты (XXIII) через 3-β-нафтилметил-**XXIII** (XXIV), 3-метил-2-β-нафтилметилциклогексен-2-он-1 (XXV), 3-метил-XVII (**XXVI**) и 8-метил-**XVIII** (XXVII). При конденсации 1,5-диметоксициклогексадиена-1,4 (XXVIII) с 2-бромметилнафталином (**XXIX**) образовалось очень мало 3-оксо-**XVII** (**XXX**). Из 24 *г* I получено 29,6 *г* V, т. кип. 180—190°/0,2 *мм*, т. пл. 69—71° (из петр. эф.). Аналогично из **II** (т. кип. 117—120°/14—15 *мм*) образовался **VII**, выход 64%, т. кип. 200—204°/0,4 *мм*, т. пл. 77—78°, из **III** (т. кип. 118—120°/14 *мм*) получен **VIII**, выход 52%, т. пл. 70—71°, из IV (т. кип. 110—111°/10 *мм*) образовался IX, выход 60%, т. кип. 180—190°/0,1 *мм*, т. пл. 107—108°. К р-ру 5 *г* **V** в 100 *мл* C_6H_6 при 0° за 20 мин. прибавлено 60 *мл* конц. H_2SO_4 через 70 мин. смесь вылита на лед; выделено 2,2 *г* **X**, т. кип. 160—162°/0,02 *мм*, т. пл. 65—66° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 114—115° (из сп.). Аналогично из **VII** образовался **XI**, выход 50—63%, т. кип. 167—170°/0,02 *мм*, т. пл. 57—58° (из водн. CH_3OH); пикрат, т. пл. 104—105° (из сп.), а из **VIII** получен **XII**, выход 68%, т. кип. 162—166°/0,05 *мм*, т. пл. 78—79° (из водн. CH_3OH); пикрат (с 0,5 моля пикриновой к-ты), т. пл. 107—108° (из сп.). После нагревания смеси 1 *г* **X** и 0,5 *г* 30%-ного Pd/C в N_2 (4 часа, 280°) и возгонки при 120°/0,1 *мм* выделено 0,46 *г* **XIII**, т. пл. 122—124° (из сп.); пикрат, т. пл. 130—131°. Аналогично из 2,2 *г* **VIII**, 5 *г* бифенила и 0,6 *г* 30%-ного Pd/C (3,5 часа, 260°) образовался **XV**, очищ. через пикрат, т. пл. 141—142° (из сп.); **XV**, т. пл. 76—77° (из сп.); комплекс с тринитробензолом (ТНБ), т. пл. 159—160° (из сп.). В тех же условиях 3,75 *г* **XI** превращено в 1,29 *г* **XIV**, т. пл. 79—80° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 136—137° (из сп.); ТНБ, т. пл. 146—147° (из сп.). Из 4 *г* **XVI** [т. пл. 75—76° (из петр. эф.); семикарбазон (СК), т. пл. 204—205°] после гидрирования в 100 *мл* этилацетата с 1 *г* 20%-ного Pd/$SrCO_3$ и кипячения (0,5 часа) получено 1,76 *г* **XVII**, т. пл. 58—60° (из водн. CH_3OH); СК, т. пл. 179—181° (из сп.); пикрат, т. пл. 84—85° (из сп.). Аналогично **V**, **XVII** циклизован в **XVIII**, т. пл. 95—96° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 129—130° (из сп.). **XVIII** превращен в **XIII** нагреванием с Pd/C (1,75 часа, 240°). Гидрированием в диоксане с Pd/$SrCO_3$ из 2-бензилиден-α-тетралона получен **XIX**, т. кип. 148—150°/0,05 *мм*, т. пл. 45—49°; оксим, т. пл. 121—122°. Смесь 9,68 *г* **XIX**, 20 *г* P_2O_5 и 100 *мл* ксилола кипятили 12 час.; получено 2,66 *г* **XX**, т. кип. 120—122°/0,02 *мм*, $n^{17}D$ 1,6095, в-во $C_{17}H_{12}$, т. пл. 184—185° (из сп.), и в-во с т. пл. 104—105° (из сп.). Из **XX** нагреванием с Pd/C (1,5 часа, 220—240°) образовался **XIII**. При нагревании 3,4 *г* **IX**, 120 *мл* CH_3COOH и 60 *мл* 2 н. HCl (60 час., кипячение) образовался 1 *г* **XXI**, т. пл. 73—74° (из петр. эф.). К взвеси NH_2Na (из 3,88 *г* Na и 100 *мл* жидкого NH_3) при охлаждении твердой CO_2 с ацетоном прибавлено 30,3 *г* **XXIII**; после перемешивания (20 мин.), охлаждения, прибавления смеси 100 *мл* толуола и 17 *мл* эфира и перемешивания (1,5 часа) прибавлен р-р 36,9 *г* **XXIX** в 150 *мл* толуола и смесь кипятили 18 час.; получено 28 *г* **XXIV**, т. кип. 210—220°/0,2 *мм*; СК, т. пл. 188—189° (из сп.). Аналогично **XXI**, из 28 *г* **XXIV** после гидролиза получено 13,2 *г* **XXV**, т. кип. 170—174°/0,05 *мм*; СК, т. пл. 190—191° (из сп.). Гидрированием в спирте с Pt (из PtO_2) **XXV** превращен в **XXVI**, т. кип. 160—166°/0,05 *мм*; СК, т. пл. 207—208° (из сп.). Из **XXVI** циклизацией получен **XXVII**, выход 47%, т. пл. 52—53° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 125—126° (из сп.), а **XXVII** дегидрирован в **XXII**, т. пл. 107—108° (из сп.); пикрат, т. пл. 129—130° (из сп.); ТНБ, т. пл. 164—165° (из сп.). К р-ру NH_2K (из 12 *г* K и 600 *мл* жидкого NH_3) прибавлено за 15 мин. 42 *г* **XXVIII** и через 20 мин. прибавлен эфирный р-р **XXIX** по каплям до обесцвечивания; продукт р-ции кипятили 1 час с 2 н. H_2SO_4; выделено 0,7 *г* **XXX**, т. пл. 205—206° (из этилацетата). А. Берлин

36177. **О получении фурфурилированных в амидной группе сульфанил- и гомосульфаниламидов. Иванов, Фабрикант** (Върху получаването на фурфурилирани в амидната група сулфанил- и хомосулфаниламиди. Иванов Ч. П., Фабрикант А. М.), Годишник Хим.-технол. ин-т, 1954, 1, 21—24 (болг.)

Конденсацией 5-бром-2-фурфуриламина с N-ацетилсульфанилхлоридом в ацетоне в присутствии $NaHCO_3$ синтезировано соединение *п*-$CH_3CONHC_6H_4SO_2NHCH_2$-C=CHCH=CBrO, т. пл. 135—136° (из сп.), гидролизованное р-ром NaOH в основание *п*-$H_2NC_6H_4SO_2NHCH_2$-

C=CHCH=CBrO, т. пл. 149,5—150,5° (из воды). N-ацетилгомосульфанилхлорид с фурфуриламином в описанных условиях дает неидентифицируемое жидкое в-во, а при конденсации в эфире в присутствии пиридина образует не гидролизующееся 14%-ным р-ром NaOH в-во, т. пл. 250° (из воды), неустановленного строения, имеющее по данным анализа 2 фурфурильных группы. Д. Витковский

36178. Письмо в редакцию. Щукина М. Н., Галстухова Н. Б., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 10, 2908

Дополнительно изучено строение соединения $C_{13}H_{16}O_6N_2$ (I), полученного действием HNO_3 (*d* 1,5) в лед. CH_3COOH на 2,5-дифенилгексагидро-(3,4,3′,4′)-фурофуран (II), которому ранее (РЖХим, 1958, 17918) приписывалось строение динитропроизводного **I**. Установлено, что в упомянутых условиях **II** не нитруется, а расщепляется, причем в продукте превращения содержится альдегидная и азотистоэфирная группы. Т. Краснова

36179. 5-галоидфурилакриловые кислоты и их производные. Назарова З. Н., Пименова М. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2842—2845

Из 5-галоидфурфуролов р-цией Перкина синтезированы 5-галоидфурилакриловые к-ты OCX=CHCH=CCH==CHCOOH (**I а** X = Cl, **б** X = Br, **в** X = J) и получен ряд их производных. Получить метиловый эфир (МЭ) **Iв** из МЭ **Iб** обменной р-цией с KJ не удалось; при проведении этой р-ции на солнечном свету в присутствии безводн. $CuSO_4$ выделена **Iв**. Смесь 0,1 моля 5-хлорфурфурола, 0,173 моля безводн. CH_3COOK и 0,421 моля $(CH_3CO_2)O$ нагревают 4 часа при 135—140° и получают **Iа**, выход 84,9%, т. пл. 162° (из сп.); МЭ, выход 50%, т. пл. 35° (из сп.). Аналогично получены **Iб**, выход 87,6%, т. пл. 177—178°; хлорангидрид, выход 44%, т. кип. 180—183°/10 *мм*, т. пл. 54—55°; амид, выход 95%, т. пл. 148° (из сп.); этиловый эфир (ЭЭ), выход 39,3%, т. пл. 41—42° (из петр. эф.); МЭ, выход 81%, т. пл. 62° (из CH_3OH). **Iв** получена по ранее описанному методу (РЖХим, 1955, 37275); ЭЭ, выход 43,5%, т. пл. 61—62° (из сп.); МЭ, выход 62,8%, т. пл. 82° (из CH_3OH). Т. Краснова

36180. Получение новых фурил- и фенилполиалкеналей методом альдольной конденсации. Липп, Даллаккер (Neue Furyl- und Phenylpolyalkenale durch Aldolkondensattion. Lipp Maria, Dallacker Franz), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 1730-1734 (нем.)

В целях изыскания новых туберкулостатич. в-в методом альдольной конденсации синтезирован ряд фурил- и фенилпентадиеналей и -гептатриеналей с алкильными и арильными заместителями в боковой цепи, а также их изоникотиноилгидразоны (ИНГ), изоникотиноилгидразонроданиды (ИНГР), семикарбазоны (СК) и (или) тиосемикарбазоны (ТСК). Получены продукты конденсации фурфурола (I) и C_6H_5CHO с рядом алифатич. альдегидов (АА). 1-(фурил-2)-пентадиен-1,3-аль-5 получают из β-фурил-2-акролеина (II) и CH_3CHO (III) с лучшим выходом, чем из I и III. При р-ции II с высшими АА или фенилацетальдегидом образуются новые фурилпентадиенали с заместителями в α-положении, в которых алкильные группы тормозят дальнейшую конденсацию. К р-ру 50 *г* II в спирте прибавляют 100 *мл* 15%-ного р-ра NaOH и по каплям 50 *мл* каприлового альдегида, перемешивают 15—20 час. при 20—25°, экстрагируют эфиром и выделяют 4-гексил-1-(фурил-2)-пентадиен-1,3-аль-5, т. кип. 178—180°/2 *мм*. К смеси 255 *г* α-метил-II (т. кип. 124°/30 *мм*) и 100 *г* NaOH в 300 *мл* воды прибавляют CH_3OH до общего объема 1200 *мл*, в течение 4—6 час. (15—18°), приливают по каплям р-р 150 *мл* **III** в 150 *мл* воды, прибавляют 500 *мл* воды, через ~16 час. нейтрализуют лед. CH_3COOH, экстрагируют эфиром, получают 2-метил-1-(фурил-2)-пентадиен-1,3-аль-5, выход 28%, т. кип. 135—150°/8 *мм*. Аналогично получены: (C_4H_3O)-CH=CRCHO (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): Н, 90, 100—102/12, 54; CH_3, 88, 116—118/20, —; C_2H_5, 65, 108—110/11, —; C_6H_5, 73, 165—170/12, —; $(C_4H_3O)CH=CRCH=CR'CHO$ (приведены R,R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, производные и их т. пл. в °С): Н, Н, 63, 130—160/15, —, —, —; Н, CH_3, 18, 142—143/6, 42, ТСК, 200—201, ИНГ, 233—234; Н, C_2H_5, 61, 135—145/7, —, ТСК, 189—190; Н, $(CH_2)_5CH_3$, 67, 178—180/2, —, ИНГ, 148—149; Н, $(CH_2)_6CH_3$, 65, 196—199/5, —, —, —; Н, $(CH_2)_7CH_3$, 33, 210—220/7, —, —, —; Н, $(CH_2)_8CH_3$, 46, 181—182/2, —, ИНГ, 138—139; Н, $(CH_2)_7CH=CH_2$, 62, 190—192/2, —, ИНГ, 145—146, ИНГР, 141—142; Н, $(CH_2)_9CH_3$, 54, 193—195/1, —, ИНГ, 132—133, ИНГР, 139—140; Н, $(CH_2)_{10}CH_3$, 25, 210—214/2, —, —, —; Н, $(CH_2)_{11}CH_3$, 30, 220—225/1, —, —, —; Н, C_6H_5, 58, —, 109—110, ТСК, 189—190, ИНГ, 206—207; $(C_4H_3O)CH=C(CH_3)CH=CHCH=CRCHO$ (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, производные и их т. пл. в °С): CH_3, 42, 155—160/1, 67—68, ТСК, 226—227, СК, 238—239; C_2H_5, 73, 175—180/4, —, ТСК, 212—213, СК, 210—211, ИНГ, 189—190; $C_6H_5CH=CRCH=R'CHO$ (приведены R,R′, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, производные и их т. пл. в °С): Н, CH_3, 60, —, 62—63, ИНГР, 183—184, ТСК, 217—218; Н, C_2H_5, 55, 159—165/2, —, ИНГ, 188—189, ИНГР, 176—177; Н, $(CH_2)_5CH_3$, 54, 175—185/2, —, —, —; CH_3, Н, 21, 160—180/5, —, —, —; $C_6H_5CH=C(CH_3)CH=CHCH=CRCHO$ (приведены R, т. кип. в °С/*мм*, выход в %, ТСК, т. пл. в °С): CH_3, 47, 178—187, 219—220; C_2H_5, 42, 180—189/2, 210—211. К. Хайкина

36181. Синтезы 3-алкилнафто-(1,2-b)-фуранкарбоновых-2 кислот. Танака (Syntheses of 3-alkyl-nahtho (1,2-b) furan 2-varboxylic acids. Tanaka Yuriko), Bull. Chem. Soc. Japan, **1957**, **30**, № 6, 575—576 (англ.)

Кипячением 14 час. 2-ацето-, 2-пропионил- или 2-бутирил-α-нафтолов с броммалоновым эфиром в ацетоне в присутствии K_2CO_3 и гидролизом продуктов горячим водно-спирт р-ром КОН синтезированы R-нафто-(1,2-b)-фуранкарбоновые-2 к-ты (указаны R, выход в %, т. пл. в °С): 3-метил, 41, 255—256 (разл.; из CH_3COOH), этиловый эфир, т. пл. 107—108° (из сп.); (3-этил, 43, 218—219 (из бзл.); 3-*н*-пропил, 42, 203—204 (из хлф.). При попытке декарбоксилирования этих к-т нагреванием с хинолином и порошком Cu образуются неидентифицируемые продукты. Л. Щукина

36182. Исследования в области хинонов. XVI. Синтез замещенных бензофуранов. Гринев А. Н., Пан Бон Хвар, Терентьев А. П., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 1087—1089

Улучшен метод получения этилового эфира (I) 2-метил-5-оксибензофуранкарбоновой-3 к-ты (II) из *n*-бензохинона (III) и ацетоуксусного эфира (IV). **II** легко декарбоксилируется в смеси с CaO при 250—300° в обладающий фенольными свойствами 2-метил-5-оксибензофуран (V), выход 33%, т. кип. 134°/6 *мм*, т. пл. 35—36°; комплексное соединение с **III**, т. пл. 106—107°, метилированный $(CH_3)_2SO_4$ в 2-метил-5-метоксибензофуран и конденсированный с бромуксусным эфиром (**VI**) или *n*-нитробензоилхлоридом (**VII**) в 2-метилбензофуран-5-оксиуксусную к-ту (**VIII**) или 2-метил-5-(*n*-нитробензокси)-бензофуран (**IX**); нагреванием (10 мин, 100°) 2 *г* **V** и конц. р-ра 1 *г* $NaNO_2$ в присутствии 1,5 *г* $ZnCl_2$ в 8 *мл* спирта получен нитрозо-2-метил-5-бензофуран, выход 2,4 *г*, т. пл. 170—171° (из сп.). Помещают в колбу экстрактора 35 *г* $ZnCl_2$, 40 *мл* абс. спирта, 65 *г* **IV** и 50 *мл* эфира, а в патрон 27 *г* **III**, нагревают 27 час. при 110—120° и получают **I**, выход 98%, т. пл. 137°

(из сп.); бензоильное производное, т. пл. 102° (из сп.). Р-р C_2H_5ONa (из 0,23 *г* Na в 7 *мл* спирта) и 1,7 *г* **VI** кипятят 1 час, приливают 7 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, нагревают, разбавляют водой, подкисляют и отделяют VIII, выход 2 *г*, т. пл. 144—145° (из сп.). В аналогичных условиях из 0,5 *г* V, 0,6 *г* **VII** и 3 *мл* C_5H_5N получают IX, выход 0,55 *г*, т. пл. 133—134° (из сп.-диоксана). Сообщение XV см. РЖХим, 1957, 63513.

Д. Витковский

36183. **Исследования в области хинонов. XVII. О взаимодействии 2,3-дихлорхинона с бензоилуксусным эфиром. Гринев А. Н., Венёвцева Н. К., Терентьев А. П.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 1090—1091

При конденсации 2,3-дихлорхинона (I) с бензоилуксусным эфиром (II) получены этиловый эфир 6,7-дихлор-2-фенил-5-оксибензофуранкарбоновой-3 к-ты (III), диэтиловый эфир 7,8-дихлор-2,5-дифенилбензо-(1,2 *b*; 5,6 *b*)-дифурандикарбоновой-3,4 к-ты (**IV**) и промежуточный гидрохинон (V), также превращенный в III. К р-ру 8,6 *г* $ZnCl_2$ в 9 *мл* абс. спирта добавляют 15,5 *мл* II, приливают (20 мин., 85—90°) 11,1 *г* **I**, нагревают 30 мин., продукт отделяют и извлекают эфиром III, выход 18,7 *г*, т. пл. 186—187° (из CH_3COOH), остаток кристаллизуют из спирта и отделяют **IV**, выход 0,8 *г*, т. пл. 229° [из дихлорэтана (**VI**)], из маточного р-ра выделяют V, выход 4,1 *г*, т. пл. 169—170° (из **VI**). Аналогично из 1 *г* V, 0,29 *г* $ZnCl_2$, 0,5 *мл* спирта и 0,5 *мл* II получают III, выход 0,45 *г*.

Д. Витковский

36184. **Исследования в области хинонов. XVIII. Синтез замещенных нафтофуранов. Гринев А. Н., Прокофьева Г. К., Терентьев А. П.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1688—1689

Конденсацией 1,4-нафтохинона (I) с бутирил-(II), изобутирил- или *п*-нитробензоилуксусными эфирами в спирте в присутствии $ZnCl_2$ получены 2-пропил-(**IIIа**), 2-изопропил-(**IIIб**) и 2-*п*-нитрофенил-(**IIIв**)-3-карбэтокси-5-оксинафтофураны; 5,8-дихлор-1,4-нафтохинон конденсирован в аналогичных условиях с $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ в 2-метил-3-карбэтокси-5-окси-6,9-дихлорнафтофуран (IV), выход 85%, т. пл. 183° (из сп.). **IIIа** и IV гидролизованы спирт. щелочью в соответствующие 3-карбоксипроизводные, т. пл. 240° (из 50%-ной CH_3COOH) и 330° (разл.; из 50%-ной CH_3COOH). К р-ру 6,32 *г* $ZnCl_2$ в смеси 6 *мл* абс. спирта и 13 *г* **II** добавляют 7,25 *г* I, нагревают 40 мин. при 100° и отделяют **IIIа**, выход 77%, т. пл. 164° (из сп.); бензоильное производное, т. пл. 110—112° (из сп.-диоксана, 10 : 1); **IIIб**, т. пл. 151—152° (из бзн.); **IIIв**, т. пл. 250—251° (из $C_6H_5NO_2$).

Д. Витковский

36185. **Исследования в области хинонов. XIX. Синтез некоторых N-алкилзамещенных индолов. Гринев А. Н., Родзевич Н. Е., Терентьев А. П.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1690—1693

При конденсации *п*-бензохинона (I) с этиловыми эфирами N-этил-(**IIа**) или N-цианэтил-(**IIб**)-β-аминокротоновых к-т или α-нафтохинона с **IIа** образуются соответственно 1-этил-(**IIIа**) и 1-цианэтил-(**IIIб**)-2-метил-3-карбэтокси-5-оксииндолы и 1-этил-2-метил-3-карбэтокси-5-оксибензиндол (IV); при взаимодействии I с N-метил- или N-этилиминами ацетилацетона в дихлорэтане получается 2-метил-3-ацетил-5-оксибензофуран, т. пл. 234—235° (из сп.). **IIIа** метилирован $(CH_3)_2SO_4$ в диоксане (в N_2) в 5-метоксипроизводное, выход 97%, т. пл. 67° (из CH_3OH), синтезированное также этилированием 2-метил-3-карбэтокси-5-метоксииндола C_2H_5Br в присутствии C_2H_5ONa. Щел. гидролизом **IIIа** получена с 53%-ным выходом соответствующая к-та, т. пл. 171° (из сп.); гидролизом метилового эфира **IIIб**, т. пл. 135° (из сп.), получен 2-метил-3-карбокси-5-метоксииндол, выход 34%, т. пл. 207° (из сп.). Смесь 53 *г* β-аминопропионитрила и 85 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ кипятят 5 час., на следующий день приливают 150 *мл* эфира и отделяют **IIб**, выход 91,5%, т. пл. 62° (из сп.). К охлаждаемому р-ру 10 *г* **I** в 36 *мл* ацетона приливают 18 *г* **IIа**, нагревают 1,5 часа при 100° и после испарения р-рителя при —20° получают **IIIа**, выход 75%, т. пл. 184,5° (из диоксана). Аналогично получают **IV**, выход 57%, т. пл. 210° (из сп.), и (в дихлорэтане) **IIIб**, выход 48%, т. пл. 191° (из сп.); метиловый эфир, т. пл. 135° (из сп.).

Д. Витковский

36186. **Исследования, связанные с синтезами фуранов. Часть XII. Дальнейшие превращения *изо*-кумаранонов. Чаттерджи** (Experiments on the syntheses of furano compounds. Part XII. Further transformations of *iso*coumaranone. Chatterjea J. N.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 4, 299—305 (англ.)

Продукт катализируемой к-тами изомеризации 3-*о*-оксифенилацетилкумаранона-2 (I) идентифицирован как 2-оксибензилкумаронкарбоновая-3 к-та (II); действительно: а) продукт, т. пл. 104° (из CH_3OH), метилирования **I** эфирным р-ром CH_2N_2 при 3-часовом нагревании с CH_3COOH и HCl превращается в 2-*о*-метоксибензилкумаронкарбоновую-3 к-ту (**III**), т. пл. 157,5° (из CH_3COOH), идентичную с продуктом метилирования **II** избытком $(CH_3)_2SO_4$ и щелочью при 100° [при метилировании **II** $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии соды образуется метиловый эфир **II**, т. пл. 130°]; б) хлорангидрид **III** циклизуется при действии $AlCl_3$ в CS_2 (16 час., 20°) в трудно очищаемый нафтол, окисляющийся CrO_3 в водн. CH_3COOH в 7-метокси-β-бразанхинон (**IV**), т. пл. 242° (из CH_3COOH), восстановленный кипячением с HJ в β-бразан. Строение **IV** подтверждено встречным синтезом из 7-кето-7,8,9,10-тетрагидро-β-бразана, превращенного 6-часовым кипячением с N-бромсукцинимидом и перекисью бензоила в $CHCl_3$ и обработкой продукта C_5H_5N в 7-окси-β-бразан, метилированный CH_3J и K_2CO_3 в ацетоне в метиловый эфир, т. пл. 170°, окисленный CrO_3 в **IV**; в) при кипячении с $SOCl_2$ **II** превращается в лактон, т. пл. 138°, установленного строения, при попытке получения которого восстановлением 2-*о*-оксибензоилкумаранонкарбоновой-3 к-ты по Кижнеру образуется соответствующий азин, т. пл. > 300°. Превращение, аналогичное изомеризации **I** в **II**, по-видимому, является общим для соединений этого типа, так как 3-(2-окси-4-метоксифенилацетил)-6-метоксикумаранон-2 (**V**), являющийся продуктом самоконденсации 6-метоксиизокумаранона (**VI**), 3-ацетил-, 3-пропионил- и 3-ацетил-6-метоксикумараноны-2 также изомеризуются при 3—6 часовом кипячении в смеси CH_3COOH и HCl в 6-метокси-2-(2-окси-4-метоксибензил)-, 2-метил-(**VII**)-, 2-этил- и 2-метил-6-метоксикумаронкарбоновые-3 к-ты, т. пл. 190—192 (из CH_3COOH), 191—191,5 (из сп.), амид, т. пл. 179° (из сп.), 115 (из разб. сп.) и 196° (из разб. сп.) соответственно. 3-бензоилкумаранон-2 в сходных условиях превращается в 2-фенилкумарон, т. пл. 120° (из сп.). Строение **VII** подтверждено синтезом из *о*-метоксифенилацетонитрила, конденсированного 4-часовым кипячением в C_6H_6 с этилацетатом в присутствии гидрида Na и нескольких капель спирта в α-(*о*-метоксифенил-α-карбометоксиацетонитрил, т. пл. 84—85° (из CH_3COOH), превращенный кипячением (5 час.) с CH_3COOH и 48%-ной HBr в **VII**, причем образуются также 2-метилкумарон (**VIII**), т. кип. 191°, и полимер **VIII**, т. пл. 168—169° (из бзл.-петр. эф.). **VI** синтезирован 24-часовым гидролизом азлактона, полученного из 2-окси-4-метоксибензальдегида (см. Robertson, J. Chem. Soc., 1933, 493), кипящей смесью баритовой воды и спирта в 2-окси-4-метоксифенилпировиноградную к-ту, т. пл. 154—155°

(из CH_3COOH) [при 8-часовом гидролизе образуется к-та, т. пл. 217° (из CH_3COOH)], окисленную H_2O_2 в щел. р-ре в 2-окси-4-метоксифенилуксусную к-ту, т. пл. 130° (из сп.-бзл.), циклизующуюся при перегонке в вакууме в **VI**, т. пл. 55—56°, ацилированный ангидридами соответствующих к-т в присутствии Na-солей этих к-т в 3-пропионил-, 3-бензоил- и 3-ацетил-(**IX**)-6-метоксикумараноны-2, т. пл. 74—75° (из сп.), 116 (из CH_3OH) и 148° (из CH_3COOH) соответственно; в последнем случае сначала выделяется ацетильное производное енола **VI**, т. пл. 143°, превращающееся в **IX** при 2,5-часовом встряхивании при 60° с 15%-ным р-ром соды. К взвеси 0,26 *г* NaH в 5 *мл* C_6H_6 добавляют р-р 1,6 *г* **VI** в 10 *мл* C_2H_6, кипятят 6 час., разбавляют водой, подкисляют и получают **V**, выход 1,1 *г*, т. пл. 169°; диацетат, т. пл. 162—163° (из сп.). Часть XI см. РЖХим, 1958, 21436. Д. Витковский

36187. Исследования, связанные с синтезами фуранов. Часть XIII. 1-замещенные дибензофураны. Чаттерджи (Experiments on the syntheses of furano compounds. Part XIII. 1-substituted dibenzofurans. Chatterjea J. N.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 4, 306—310 (англ.)

Описан синтез 1-кето-1,2,3,4-тетрагидробензофурана (**I**) и его превращение в 1-метил-(**II**), 1-окси-(**III**) и 1-амино-(**IV**)-дибензофураны. Для получения **I** конденсацией 2-бромацетилкумарона с натрмалоновым эфиром в C_6H_6 и гидролизом продукта водно-спирт. р-ром KOH синтезирована β-(бензофуроил-2)-α-карбоксипропионовая к-та, т. пл. 178° (разл.; из петр. эф.-этилацетата), декарбоксилированная при 180° в β-(бензофуроил-2)-пропионовую к-ту, т. пл. 140° (из разб. сп.), восстановленную по Кижнеру в γ-(бензофурил-2)-масляную к-ту, т. пл. 82—83° (из бзл.-петр. эф.); метиловый эфир, т. кип. 145—148°/2,5 *мм*, хлорангидрид которой циклизован действием $SnCl_4$ в CS_2 в **I**, т. кип. 160—164°/2—3 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 276° (разл.); оксим (**V**), т. пл. 143° (из CH_3OH), причем выделено также неидентифицированное серусодержащее в-во, т. пл. 216—219° (из ацетона-хлф.). **I** восстановлен эфирным р-ром $LiAlH_4$, а **V** — амальгамой Na в спирте в 1-окси- [т. пл. 109—110° (из бзл.-петр. эф.)] и 1-амино-[хлоргидрат, т. пл. 233—234° (из сп.-эф.)]-1,2,3,4-тетрагидродибензофураны, дегидрирующиеся над Pd/C в дибензофуран и **IV**, не выделенный в чистом состоянии. **II**, т. кип. 125°/1,2 *мм*; пикрат, т. пл. 58°, получен взаимодействием **I** с CH_3MgJ и дегидрированием продукта над Pd/C; **III**, т. пл. 141° (из бзл.); ацетат, т. пл. 76° (из сп.) получен 6-часовым кипячением **I** с N-бромсукцинимидом (**VI**) и перекисью бензоила (**VII**) в CCl_4 и нагреванием продукта с C_5H_5N. При конденсации **I** по Реформатскому с этиловым эфиром бромуксусной к-ты и дегидрировании продукта над Pd/C также получен **II**. **I** восстанавливается по Кижнеру в 1,2,3,4-тетрагидродибензофуран (**VIII**), окисляющийся CrO_3 в CH_3COOH при 20° в δ-(*о*-оксибензоил)-валериановую к-ту, т. пл. 94° (из CH_3COOH); SeO_2 в разб. кипящей CH_3COOH или **VI** и **VII** в CCl_4 (см. выше) превращают **VIII** в дибензофуран. **II** окислен $KMnO_4$ в дибензофуранкарбоновую-1 к-ту, т. пл. 232—233°. Хлорангидрид бензофуранкарбоновой-3 к-ты превращен через соответствующий диазокетон в 3-хлорацетилкумарон, т. пл. 142—143° (из сп.). Д. Витковский

36188. Исследования, связанные с синтезами фуранов. Часть XIV. Ацилирование 2- и 3-замещенных бензофуранов. Чаттерджи (Experiments on the syntheses of furano compounds. Part XIV. Acylation of 2- and 3-substituted benzofurans. Chatterjea J. N.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 5, 347—356 (англ.)

При ацетилировании 2-метил-(**Iа**), 2-бензил-(**Iб**) или 2-фенил-(**Iв**)-кумаронов CH_3COCl в CS_2 (3 дня, 20°) в присутствии $SnCl_4$ получаются соответствующие 2-замещ. 3-ацетилкумароны: **IIа**, т. пл. 52° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 253—254° (из CH_3COOH); оксим (ОК), т. пл. 96° (из CH_3OH); **IIб**, т. кип. 190°/2 *мм*; ДНФГ, т. пл. 167° (из CH_3COOH), и **IIв**, ДНФГ, т. пл. 210°; при 8-часовом формилировании **Iв** диметилформамидом в присутствии $POCl_3$ образуется аналогичный 3-формил-2-фенилкумарон (**III**), т. пл. 74—75° (из разб. сп.); ДНФГ, т. пл. 285° (из CH_3COOH); ОК (**IV**), т. пл. 144—145° (из разб. сп.); **Iб** при формилировании в аналогичных условиях дает формил-β-бразан (**V**), т. пл. 167°; ДНФГ, т. пл. > 290° (из CH_3COOH); ОК, т. пл. 232° (из сп.), неустановленного строения. 3-бензилкумарон формилируется в аналогичных условиях в 2-формильное производное; ДНФГ, т. пл. 224—246° (из CH_3COOH); 3-бензил-6-метоксикумарон ацилируется в 2-формил- [т. пл. 107° (из сп.)] и 2-ацетил-[ДНФГ, т. пл. 245° (из CH_3COOH]-3-бензил-6-метоксикумароны, а 3-(3,4-диметоксибензил)-6-метоксикумарон — в 2-формил-, 2-ацетил-, 2-пропионил-, 2-бензоил- и 2-фенилацетил-3-(3,4-диметоксибензил)-6-метоксикумароны, т. пл. 137 (из сп.), 155—156, 170, 156 (из сп.) и 214° (из сп.) соответственно. Строение **IIа**—**в** показано их окислением NaOBr при 70° в 2-метил- (т. пл. 191°), 2-бензил-(**VI**) (т. пл. 188°) и 2-фенилкумаранонкарбоновые-3 к-ты; хлорангидрид **VI** циклизован действием $AlCl_3$ в CS_2 (16 час., 20°) в 11-оксибразан, окисленный CrO_3 в CH_3COOH в β-бразанхинон, т. пл. 245°; **IV** кипячением с $(CH_3CO)_2O$ дегидратирован в 3-циано-2-фенилкумаранон, т. пл. 80—82°. **III** нагреванием 1 час с гиппуровой к-той, CH_3COONa и $(CH_3CO)_2O$ превращен в соответствующий азлактон, т. пл. 225—226° (из бзл.), гидролизованный кипящим водно-спирт. р-ром NaOH в 2-фенилкумаранон-3-пировиноградную к-ту, т. пл. 170° (из CH_3COOH), окисленную щел. р-ром H_2O_2 при 5° в 2-фенилкумаранон-3-уксусную к-ту, т. пл. 142°, и циклизованную кипячением со смесью CH_3COOH-HBr в α-бразан, т. пл. 103°. **V** окислен $KMnO_4$ в к-ту, т. пл. 260°, превращающуюся при перегонке с CaO в β-бразан; при восстановлении **V** по Кижнеру получен метил-β-бразан, т. пл. 91° (из сп.); пикрат, т. пл. 92° (из сп.), не идентичный с 7-, 10-(**VII**), 9-(**VIII**), 8-(**IX**) и 2-(**X**)-метил-β-бразанами. **VIII** синтезирован конденсацией *п*-метилфенацилбромида и кумарандиона (**XI**) в спирте в присутствии C_2H_5ONa в этиловый эфир, т. пл. 144° (из сп.), 2-*п*-толуоилкумаронкарбоновой-3 к-ты, т. пл. 150° (из бзл.-петр. эф.), хлорангидрид которой циклизован в 9-метил-β-бразанхинон, т. пл. 225° (из CH_3COOH), восстановленный 5-часовым кипячением с HJ в **VIII**, т. пл. 180—181° (из бзл.-сп.); **IX** — конденсацией **XI** с *м*-метилфенацилбромидом, т. кип. 120—122°/1,5 *мм*, в этиловый эфир, т. пл. 103° (из сп.), 2-*м*-толуоилкумаронкарбоновой-3 к-ты, т. пл. 123—124° (из бзл.-петр. эф.), циклизующийся (см. **VIII**) в смесь бразанхинонов, восстановленную и разделенную кристаллизацией из спирта на **VIII**, т. пл. 207—208°, и **VII**. **X** получен восстановлением 2-формилдибензофурана по Кижнеру в 2-метилдибензофуран, т. кип. 215°/80 *мм*, т. пл. 45°, конденсированный с янтарным ангидридом в смеси тетрахлорэтан-$C_6H_5NO_2$ в присутствии $AlCl_3$ (3 дня, 0°) в смесь β-[3-(2-метилдибензофуроил)]- и β-[8-(2-метилдибензофуроил)]-(**XII**)-пропионовых к-т, т. пл. 159—160 и 236—237°, разделенных кристаллизацией из CH_3COOH, после чего **XII** восстановлена по Хуан-Минлону в соответствующую масляную к-ту, т. пл. 79—80° (из бзл.-петр. эф.), циклизованную действием H_2SO_4 при 20° в 2-метил-7-кето-7,8,9,10-тетрагидро-β-бразан, т. пл. 159° (из сп.); ОК, т. пл. 257—258° (разл.; из сп.), восстановленный $LiAlH_4$ в карбинол, дегидрированный нагреванием с Pd/C (2 часа, 280—300°) в **X**, т. пл. 160° (из сп.).

С целью получения ψ-триметилбразилона (**XIII**) 3-(3,4-диметоксибензил)-6-метоксикумаронкарбоновая-2 к-та этерифицирована CH_2N_2 в метиловый эфир (**XIV**), т. пл. 142,5—143° (из сп.), нитрованием которого при 20° конц. HNO_3 в CH_3COOH синтезирован метиловый эфир, т. пл. 205° (из CH_3COOH), 3-(6-нитро-3,4-диметоксибензил)-6-метоксикумаронкарбоновой-2 к-ты (**XV** к-та), т. пл. 247° (разл.; из CH_3COOH), декарбоксилированной нагреванием с хинолином и порошком Cu в 3-(6-нитро-3,4-диметоксибензил)-6-метоксикумарон (**XVI**), т. пл. 100° (из CH_3OH); **XVI** восстановлен $SnCl_2$ и HCl в соответствующий амин, превращенный диазометодом в цианид, при гидролизе которого спирт. р-ром KOH получено немного в-ва, возможно, являющегося **XIII**. Строение **XV** показано восстановлением $FeSO_4$ и конц. NH_4OH в аминокислоту, циклизованную нагреванием с $(CH_3CO)_2O$ в лактам, т. пл. > 290°. Ацилированием **XIV** CH_3COCl или C_2H_5COCl в нитробензоле в присутствии $SnCl_4$ (24°, ~0°), щел. гидролизом образующихся эфиров и термич. декарбоксилированием полученных к-т синтезированы 6-метил-(т. пл. 241°) и 6-этил-(т. пл. 154—155°)-3,8,9-триметокси-β-бразаны. Получены ДНФГ 2-*n*-хлорфенил- и 2-*n*-толил-3-ацетилкумаронов, т. пл. 210—211° и 209° (из CH_3COOH) соответственно.

Л. Щукина

36189. **Отщепление HCHO от β-кетоспиртов и производных тетрагидро-γ-пирона. II. Синтез 5,5-диметилолдигидродезоксипатулиновой кислоты. Ульсен, Ольруст, Блум** (Über die Abspaltung von Formaldehyd aus β-Oxoalkohol- und Tetrahydro-γ-pyron-Verbindungen, II. Die Synthese der 5.5-Dimethylol-dihydro-desoxy-patulinsäure. Olsen Sigurd, Aalrust Erik, Blom Hans), Chem. Ber., 1957, **90**, № 5, 765—771 (нем.)

Лактон 3,3,5-триметилолдигидродезоксипатулиновой к-ты (**I**) в близких к нейтр. средах разлагается с отщеплением CH_2O и образованием, в зависимости от условий, 5,5-диметилолдигидродезоксипатулиновой к-ты (**II**), в-ва $(C_9H_{10}O_4)_2$, являющегося, вероятно, димером лактона 3-метилол-5-метилендигидродезоксипатулиновой к-ты (**III**), 3,5-диметилолдигидродезоксипатулиновой к-ты, выделенной в виде 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ) (**IV**) и γ-лактона δ-метилол-γ,ε-диоксикапроновой к-ты, выделенной в виде дибензоата (**V**). Строение **II**, **III** и **V** подтверждено данными ИК-спектров. Обсужден возможный механизм образования **II**. 4 *г* **I** в 40 *мл* воды смешивают при 20° с 0,2 *л* насыщ. р-ра $Ba(OH)_2$ (**VI**), через 5 мин. половину р-ра подкисляют 2 н. HCl, приливают р-р хлоргидрата 2,4-динитрофенилгидразина, отделяют ДНФГ CH_2O, фильтрат концентрируют и получают **IV**, т. пл. 263° (разл.;) другую половину р-ра оставляют на 7 дней при 20°, встряхивают с NaOH и C_6H_5COCl и извлекают эфиром **V**, т. пл. 187° (из ацетона-сп.). К взвеси скелетного Ni (из 2,5 *г* сплава) в 50 *мл* **VI** добавляют 2 *г* **I** в 50 *мл* воды, на следующий день р-р подкисляют и выделяют **IV**, или к р-ру **I** добавляют аммиачный р-р $AgNO_3$ и обычными способами получают **IV**. К р-ру 14,6 *г* **I** в 120 *мл* воды приливают смесь 21,6 *г* $AgNO_3$ в 0,1 *л* воды с р-ром 11 *г* NaOH и конц. NH_4OH, встряхивают, декантируют, подкисляют конц. HCl, упаривают в вакууме досуха, остаток ростирают с Na_2SO_4 и извлекают эфиром **II**, т. пл. 172—173°. 10 *г* **I** в 85 *мл* воды смешивают с 0,5 *г* KOH в 5 *мл* воды и перегоняют, сохраняя постоянный объем добавлением воды 9 час., остаток концентрируют до 20 *мл* и отделяют **III**, выход 3,5 *г*, т. пл. 224—226° (из сп.-диоксана); при аналогичной перегонке 3,5 часа смеси 2 *г* **I**, 2 *г* CH_3COONa и 0,2 *л* воды получают **IV**, выход 3,5 *г*. Приведены кривые ИК-спектров **I**—**III** и **V**. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 28917.

Д. Витковский

36190. **Отщепление формальдегида от β-кетоспиртов тетрагидро-γ-пирона. III. Синтез изомерных лактонов 3,5,5-триметилолтетрагидродезоксипатулиновой к-ты. Ульсен, Ольруст, Блум** (Über die Abspaltung von Formaldehyd aus β-Oxoalkohol- und Tetrahydro-γ-pyron-Verbindungen. III. Die Synthese der isomeren 3,5,5-Trimethyloltetrahydro-desoxy-patulinsäure-lactone. Olsen Sigurd, Aalrust Erik, Blom Hans), Chem. Ber., 1957, **90**, № 8, 1389—1398 (нем.)

При действии KOH на метиленовый эфир (МЭ) (**I**) лактона 3,5,5-триметилолдигидродезоксипатулиновой к-ты (**II**) получаются 2 изомера, т. пл. 204—205° (**III**) и 184—187° (**IV**), МЭ лактона *цис*-3,5,5-триметилолтетрагидродезоксипатулиновой к-ты (**V** лактон) и МЭ (**VI**) 5,5-диметилолдигидродезоксипатулиновой к-ты (**VII**), образующийся с значительно лучшим выходом при избытке KOH в присутствии реактива Толленса или AgCl, и гидролизующийся разб. HCl в **VII**, т. пл. 170—172°. При восстановлении **II** щел. р-ром формалина получается соответствующий **III** и **IV** *транс*-изомер (**VIII**), т. пл. 241—243° (из воды). При перегонке с CH_3COOH-H_2SO_4 (150 : 0,1) **III** и **IV** превращаются соответственно в ацетаты, т. пл. 171—172° (**IX**) (из CH_3COOH-диоксана) и т. пл. 165—167° (**X**) (из CH_3COOH), образующие при нагревании со смесью CH_3COOH-H_2SO_4 (100 : 5) триацетат **V** (**XI**), т. пл. 124—125° (из CH_3COOH-эф.); изомерный **XI** триацетат, т. пл. 148° (из CH_3COOH-эф.), выделен из маточного р-ра после отделения **IX**. **VIII** при перегонке с CH_3COOH-H_2SO_4 (50 : 5) дает *транс*-изомер **XI** (**XII**), т. пл. 163—164° (из CH_3COOH), описанный ранее как триацетат лактона ангидропентаметилолоксивалериановой к-ты (см. Pave P., Tollens B., Liebigs Ann. Chem., 1893, **276**, 69) и гидролизующийся в триол, т. пл. 175—176°. При гидролизе **XI** 2%-ным метанольным р-ром HCl получаются два изомера **V**: т. пл. 162—163° и 137—139° (из CH_3CN); последний кристаллизуется из ацетона в виде изопропилиденового эфира, т. пл. 207—209°; **XII** гидролизуется в тех же условиях в *транс*-изомер **V**, т. пл. 175—176°. 40 *г* **I** и р-р 40 *г* KOH в 0,1 *л* воды оставляют до прекращения образования CH_2O, подкисляют HCl, извлекают уксусным эфиром (**XIII**) **III**, маточный р-р концентрируют и выделяют **IV** и **VI**, т. пл. 128—130° (из **XIII**). К взвеси 36,1 *г* **I** и 20,8 *г* AgCl в 1,5 *л* воды приливают 17.9 *г* NaOH в 0,2 *л* воды, размешивают 24 часа при ~20°, р-р концентрируют, подкисляют HCl и извлекают **VI**, выход 29,9 *г*. Приведены кривые ИК-спектров **I**, **III**, **IV**, **VII**, **X** и **XI**.

Л. Щукина

36191. **К химической классификации растений. XV. О строении гентиопикрина. Корте, Махлейдт** (Zur chemischen Klassifizierung von Pflanzen. XV. Zur Konstitution des Gentiopikrins. Korte Friedhelm, Machleidt Hans), Chem. Ber., 1957, **90**, № 10, 2276—2279 (нем.)

Синтезирован 3,5,5-триметил-8-оксо-2,9-диоксабицикло-[0,3,4]-нонан (**I**), содержащий кольцевую систему гентиопикрина. Взаимодействием хлорангидрида 2-метокси-4,6,6-триметилтетрагидропиранкарбоновой-3 к-ты (**IIа**) с CH_2N_2 (**III**) получают диазокетон (**IIб**), перегруппировывающийся по Вольффу в метиловый эфир (2-метокси-4,6,6-триметилтетрагидропиранил-3)-уксусной к-ты (**IIв**). Перегонкой в присутствии полифосфорной к-ты (**IV**) **IIв** деметоксилируют в эфир (**IIг**), который гидролизуют в к-ту (**IIд**). Перегонкой в кислой среде **IIд** превращают в **I**. На примере 2-метил-3-диазоацетил-4,5-дигидрофурана (**V**), полученного из хлорангидрида (**VI**) 2-метил-4,5-дигидрофуранкарбоновой-3 к-ты (**IVа**) и **III**, показано, что α,β-ненасыщ. диазокетоны устойчивы и не подвергаются перегруппировке Вольффа. Попытка получить **I** из 3-оксиметил-

4,6,6-триметил-5,6-дигидро-(4H)-пирана (**VII**) через 3-бромметил- и 3-цианметилпроизводные оказалась

$$(CH_3)_2\overline{C}CH_2CH(CH_3)CH(R)CH(R')\overline{O}$$

IIa R = COCl, R′ = OCH_3; **б** R = CHN_2, R′ = OCH_3; **в** R = CH_2COOCH_3, R′ = OCH_3; **г** R = CH_2COOCH_3, R′ = H; **д** R = CH_2COOH, R′ = H

неудачной. Р-р 16,1 *г* 3-карбометокси-4,6,6-триметил-5,6-дигидро-(4H)-пирана в 150 *мл* абс. эфира при —20° прибавляют к р-ру 0,5 моля $LiAlH_4$ в 210 *мл* эфира. Через 4 часа при 25° кипятят 5 мин. и выделяют **VII**, выход 88,5%, т. кип. 52°/0,01 *мм*. Р-р **III** (из 35 *г* нитрозометилмочевины (**VIII**)) в 500 *мл* эфира смешивают при 0° с р-ром 11 *г* **IIa** в 50 *мл* абс. эфира и через 24 часа при 0° и 48 час. при 25° выделяют **IIб**, выход 68%, т. пл. 91,5—92,5° (из циклогексана-петр. эф.). Р-р 7,0 *г* **IIб** в 250 *мл* абс. CH_3OH прибавляют к Ag_2O (из 8 *г* $AgNO_3$) до прекращения выделения N_2, кипятят и через 2 часа выделяют **IIв**, выход 69,5%, т. кип. 54°/ /0,05 *мм*. 3,065 *г* **IIв** перегоняют с 1 каплей **IV** при 5—7 *мм*, дистиллят (т. кип. 65—71°/5—7 *мм*) смешивают с р-ром 3 *г* KOH в 7 *мл* воды и 10 *мл* CH_3OH, прибавляют воду до помутнения, через 8 час. при 25° отгоняют CH_3OH, подкисляют при 0° разб. HCl и извлекают эфиром. После отгонки эфира остаток нагревают до 80° с каплей конц. H_2SO_4 и перегонкой выделяют **I**, выход 45%, т. кип. 76°/0,03 *мм*. Из 18 *г* **VIa** и 20 *мл* $SOCl_2$ в 50 *мл* абс. циклогексана получают **VI**, выход 93%, т. кип. 51—52°/0,05 *мм*. Из **III** (из 30 *г* **VIII**, 45 *г* KOH и 55 *мл* воды) в 40 *мл* эфира при 0° и 7,3 *г* **VI** в 50 *мл* абс. эфира получают **V**, выход 72,5%, т. пл. 74—74,5° (из бзл.-петр. эф.). Сообщение XIV см. РЖХим, 1957, 37833. Т. Краснова

36192. **Развитие методов синтеза бензопиронов. Менцер** (Evolution des méthodes de synthèse des cycles benzopyroniques. Mentzer C.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1957, **64**, 207—219. Discuss., 219—225 (франц.)

Обзор методов получения хроманов и краткое сообщение о новом методе синтеза дигидрокумаринов или дигидроизокумаринов действием CF_3COOOH на инданоны. См. РЖХим, 1956, 763. Д. Витковский

36193. **Продукты восстановления природных и синтетических флавонов. Кинг** (Produits de réduction naturels et synthétiques des flavones. King F. E.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1957, **64**, 135—138. Discuss., 138—140 (франц.)

Обсуждается пространственная конфигурация катехина (**I**), *эпи*-катехина (**II**), *эпи*-афзелехина (**III**) и мелакацидина (**IV**). В виду того, что дегидратация 3-*n*-толуолсульфонатов 5,7,3′,4′-тетраметилового эфира **II** и 5,7,4′-триметилового эфира **III** приводит к соответствующим Δ^2-флавенам, а аналогичное производное **I** превращается при тех же условиях в смесь диметилового эфира флороглюцина и пиразолина, **II** и **III** приписана *цис*-конфигурация, а **I** — *транс*-конфигурация. Способность 7,8,3′,4′-тетраметилового эфира природного и синтетич. **IV** к образованию циклич. карбоната и циклич. ацеталя дает основание приписать **IV** *цис*-конфигурацию. А. Травин

36194. **Синтез *d,l*-токола. Пендзе, Каррер** (Synthese des *d,l*-Tocols. Pendse H. K., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 6, 1837—1839 (нем.)

Нагреванием гидрохинона (**I**) и фитола (**II**) с HCOOH синтезирован 2-метил-2-фитил-6-оксихроман (токол) (**III**). Смесь 10 *г* **I**, 25 *г* **II** и 100 *мл* безводн. HCOOH в 100 *мл* C_6H_6 кипятят 4 часа в атмосфере N_2, отгоняют C_6H_6, прибавляют 600 *мл* воды и извлекают продукт эфиром. После отгонки эфира остаток кипятят в N_2 с 200 *мл* 4%-ного р-ра CH_3ONa в CH_3OH, разбавляют водой, извлекают эфиром, после отгонки эфира хроматографируют на Al_2O_3 в петр. эфире и получают три фракции. Из основной фракции (8,3 *г*) ацетилированием 2,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 25 *мл* C_5H_5N получают 8,1 *г* ацетильного производного **III** (**IIIa**), т. кип. 180—185°/0,001 *мм*. Ацетилированием остальных фракций получают еще 3,9 *г* **IIIa**. Нагреванием 1 час. **IIIa** с 18%-ным р-ром KOH в CH_3OH получают **III**. Р-р 0,7 *г* **III** в 30 *мл* C_6H_6 насыщают HNC (из 5 *г* циануровой к-ты). Через 10 дней при 0° получают аллофанат **III**, выход 40%, т. пл. 150°. 1 *г* **III** и 5 *г* *n*-нитрофенилизоцианата нагревают при 100° 5 час. и получают *n*-нитрофенилуретан **III**, выход 0,3 *г*, т. пл. 94—95° (из CH_3OH). Т. Краснова

36195. **Замещение в ряду бензопирона. IV. Сульфирование производных кумарина. Мерчант, Шах** (Substitution in the benzopyrone series. IV. Sulfonation of coumarin derivatives. Merchant J. R., Shah R. C.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 8, 884—887 (англ.)

С целью изучения реакционной способности некоторых замещ. 7-оксикумарина и их метиловых эфиров (**Ia—ж**) изучено взаимодействие **Ia—ж** с HSO_3Cl в условиях описанных ранее (см. сообщение III, РЖХим, 1957, 63515). Строение полученных сульфокислот и сульфохлоридов (**IIa—п**) доказано окислением, бромированием или нитрованием их до известных соединений. Показано, что у **I** наиболее активным для замещения является 6 положение, затем 3 и 8. Получены следующие **II** [указаны **I**, загрузка HSO_3Cl в молях, т-ра р-ции в °C, продолжительность р-ции в часах, полученный **II**, т. пл. **II** в °C, т. пл. в °C S-бензилтиурониевого производного (БТ) и анилида (А)]: **Ia**, 4,3, 80, 3, **IIб**, —, БТ 222—224, **IIa**, 193—195 (разл.), А 198—200; **Ia**, 8,6, 130—140,6, **IIe**, —; **Iб**, избыток (И), 100, 2, **IIo**, —, БТ 191—192; **Iв**, 4,5, 100, 2, **IIж**, 186 (разл.), БТ 266, **Iз**, 200—202, А 241—243; **Iв**, И, 130—140,4, **IIe** [полное еметилирование (Д)], —; **Iг**, 2, 100, 2, **IIп**, —, БТ 159—161; **Iг**, И, 130—140,6, **IIи**, —, БТ 230—232; **Iд**, 4, 100, 2, **IIк**, —, БТ 178, **IIл**, 196—197 (разл.), А 197; **Iд**, И, 130—140, —, **IIи** (Д), —; **Ie**, И, > 100,2, **IIм**, 170—172, БТ 198—200, **IIн**, 135—137, А 260; **Iж**, небольшой И, 60, 2, **IIм**, (Д), —. К р-ру 500 *мг* **IIa** в 5 *мл* CH_3COOH прибавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH, нагревают 40 мин. при 100° и через 16 час. отделяют **IIв**, т. пл. 195—196° (из CH_3COOH). Аналогично из 2 *г* Na-соли **IIe** и 8 *мл* 25%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH (100°, 1 час) получают **IIIa**, т. пл. 238° (из CH_3COOH); из 400 *мг* **IIи** (из Ba-соли **IIи**, т. пл. 185°) и 5,3 *мл* 10%-ного р-ра Br_2 (30 мин.) образуется **IIIб**, т. пл. 213—215°; из 1 *г* **IIк** и 2 *экв* Br_2 (15 мин.) получают **IIIв**, т. пл. 171—173° (из CH_3COOH); 1 *г* **IIм** и 6 *мл* 10%-ного р-ра Br_2 дают **IIIг**, т. пл. 226—228°. Нагревают 4 часа при 165—170° смесь 3 *г* **IIг** с 12 *г* безводн. $AlCl_3$, по охлаждении добавляют HCl (к-ту) в лед, отделяют **IIд**, т. пл. 193—195° (разл.; из бзл.). К р-ру 500 *мг* **IIe** (из Ba-соли **IIe** и 5 *мл* лед. CH_3COOH) прибавляют по каплям 2 *мл* HNO_3 (*d* 1,42), нагревают 1,5 часа при ~100°, выливают в лед и отделяют 3,5-динитрорезацетофенон, т. пл. 167—168° (из сп.). К р-ру 3 *г* Na-соли **IIж** в 50 *мл* 2 н. KOH прибавляют по каплям при охлаждении 100 *мл* 4%-ного р-ра $KMnO_4$, на-

Неуказнные R=H; **Ia** R=CH_3; **б** R=CH_3, R″=Bp; **в** R=R′=CH_3; **г** R″=C_2H_5; **д** R′=CH_3, R″=C_2H_5; **с** R″=C_2R_5; **ж** R=R′=CH_3; R″=C_2H_5; **IIa** R=CH_3, R″=SO_2Cl; **б** R==CH_3, R″=SO_3H; **в** R=CH_3, R″=SO_2Cl, R‴=Br; **г** R=R′=CH_3, R″=SO_2Cl, **д** R=CR_3 R″=SO_2Cl; **е** R=CH_3, R″=R‴=SO_3H; **ж** R=R′=CH_3, R″=SO_3H; **з** R=R′=CH_3, R″=SO_2Cl; **и** R=R‴=SO_3H, R″=C_2H_5; **к** R=SO_3H, R′=CH_3, R″=C_2H_5, **л** R=SO_2Cl, R′=CH_3, R″=C_2H_5; **м** R=CH_3, R″=C_2H_5, R‴=SO_3H; **н** R=CH_3, R″=C_2H_5, R‴=SO_2Cl; **о** R=CH_3, R″=Br, R‴=SO_3H; **п** R″=C_2H_5, R‴—SO_3H, **IIIa** R=CH_3, R″=R‴=Br; **б** R=R‴=Br, R″=C_2H_5; **в** R=Br, R′=CH_3, R″=C_2H_5; **г** R=CH_3, R″=C_2H_5, R‴=Br

гревают 1 час при ~100°, отделяют K-соль продукта окисления (ПО); БТ, т. пл. 226—228°. К р-ру 1 *г* K-соли ПО в 6 *мл* 10%-ного р-ра KOH прибавляют 1 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, нагревают 2 часа при ~100° и подкислением выделяют БТ диметилового эфира 4-сульфорезорцина (IV), т. пл. 183—185° (из сп.-воды); *n*-толуидиновая соль IV, т. пл. 197° (из сп.-хлф.). Нагревают 30—40 мин. при 90—100° смесь 2,5 *мл* конц. H_2SO_4 и 5 *г* монометилового эфира резорцина, выливают в насыщ. р-р NaCl и отделяют Na-соль продукта сульфирования; БТ, т. пл. 127° (из сп.-воды). Кипятят 2 часа р-р 400 *мг* IIIб в 20 *мл* 1 н. KOH, фильтруют, из фильтрата подкислением выделяют 6-окси-7-бром-5-этил-3-метилкумариновую к-ту, т. пл. 186—188° (разл.; из водн. CH_3COOH). Аналогично из 500 *мг* **IIIв** и 20 *мл* 1 н. NaOH (5 час.) получают 6-метокси-5-этил-3-метилкумариновую к-ту, т. пл. 220° (из CH_3COOH). Р. Журин

36196. **Реакции 3-оксифлаванонов со щелочами. Грипенберг** (Réactions des hydroxy-3 flavanones avec les alcalis. Gripenberg Jarl), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., **1957, 64,** 85—96. Discuss., 97 (франц.)

Монометиловый эфир апоальпинона, образующийся при действии щелочей на диметиловый эфир пинобанксина (см. Lindstedt G., Acta Chem. Scand., 1950, 4, 772), получается также при окислении $KMnO_4$ 2-бензил-4,6-диметоксикумаранона-3, дегидратируется конц. H_2SO_4 в 2-бензилиден-4,6-диметоксикумаранон-3 и дает с $(CH_3)_2SO_4$ монометиловый эфир, что позволяет считать его 2-окси-2-бензил-4,6-диметоксикумараноном-3 (I). Можно полагать, что апоальпинон (II) и пентаметиловый эфир эпиампелоптина (**III**), получающиеся аналогично I из альпинона и пентаметилового эфира ампелоптина (см. J. Pharm. Soc. Japan, 1937, **57,** 147; Chem. Abstrs, 1939, 33, 531; РЖХим, 1955, 40283; 1956, 19398) являются соответственно 2,4-диокси-2-бензил-6-метокси- и 2-(3,4,5-триметоксибензил)-2-окси-4,6-диметоксикумаранонами-3. Этот вывод согласуется со спектральными характеристиками I—III и подтверждается образованием 2-окси-2-бензилкумаранона-3 и 3-оксифлавона при действии щелочи на 3-оксифлаванон. Рассмотрен механизм описанных превращений.

Д. Витковский

36197. **О синтезе производных оксихалконов и оксифлавонов. Сообщение I. Конденсация 2-окси-3,4,6-триметоксиацетофенона с 3,5-диметокси-4-метоксиметоксибензальдегидом. Арколео, Беллино, Вентурелла** (Sulla sintesi di derivati ossicalconici e ossi-flavonici. Nota I. Condensazione del 2-ossi-3,4,6-trimetossi-acetofenone con la 3,5-dimetossi-4-metossimetossibenzaldeide. Arcoleo Antonino, Bellino Aurora, Venturella Pietro), Ann. chimica, 1957, 47, № 1, 66—74 (итал.)

Для защиты фенольной группы при синтезе оксихалконов или оксифлавонов предложено использовать этерификацию хлорметиловым эфиром (I) поскольку CH_3OCH_2O-группа устойчива в щел. условиях и омыляется чрезвычайно легко в присутствии к-т при нагревании. Действие 25 *г* I на 50 *г* Na-соли сиреневого альдегида в 250 *мл* безводн. толуола (смешение при 0°, кипячение 1 час) приводит к 58 *г* метоксиметилового эфира сиреневого альдегида (II), т. пл. 52—53° (из лигр.). При конденсации II с 2-окси-3,4,6-триметоксиацетофеноном в водно-спирт. щел. среде (~**20°**, 24 часа) образуются разделенные кристаллизацией 2-окси-3,4,6,3',5'-пентаметокси-4'-метоксиметоксихалкон (III), т. пл. 154—155° (из сп.), и 5,7,8,3',5'-пентаметокси-4'-метоксиметоксифлаванон, т. пл. 105—106°. При омылении III кратковременным (2 мин.) нагреванием при 100° со смесью 20 *мл* лед. CH_3COOH, 20 *мл* воды и 1 *мл* конц. H_2SO_4 получают 2,4'-диокси-3,4,6,3',5'-пентаметоксихалкон, т. пл. 164—165° (из сп.); ацетилирование его посредством $(CH_3CO)_2O$-CH_3COONa приводит к 2,4'-диацетокси-3,4,6,3',5'-пентаметоксихалкону, т. пл. 174—175° (из разб. сп.). При окислении 1 *г* III посредством 1 *г* SeO_2 в 15 *мл* амилового спирта (кипячение 8 час.) образуются 0,4—0,5 *г* 4'-метоксиметокси-5,7,8,3',5'-пентаметоксифлавона, т. пл. 239—240° (из сп.), который при омылении 10 *мл* лед. CH_3COOH + + 10 *мл* 15%-ной H_2SO_4 дает 4'-окси-5,7,8,3',5'-пентаметоксифлавон, т. пл. 240° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 234—235° (из сп.). **III** окисляется 30%-ной H_2O_2 в водно-спирт. щел. р-ре (3 часа, ~ **20°**) в 4,6,3',5'-пентаметокси-4'-метоксиметоксиаурон, т. пл. 193—194° (из сп.), строение которого подтверждено УФ-спектром (дана кривая). Омыление его в кислой среде приводит к 4,6,7,3',5'-пентаметокси-4'-оксиаурону, т. пл. 214—215 (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 171—172° (из сп.).

Л. Яновская

36198. **Изучение халконов. Получение производных халкона из 2-окси-4-бензилокси-5-нитроацетофенона и 2-окси-3-нитро-5-метилацетофенона, их бромирование и изучение реакционной способности дибромидов халконов. Атчабба, Триведи, Джадхав** (Studies in chalkones: preparation of chalkone derivatives from 2-hydroxy-4-benzyloxy-5-nitro acetophenone and 2-hydroxy-3-nitro-5-metyl acetophenone, their bromination and study of the reactivity of the chalkone dibromide. Atchabba F. A., Miss, Trivedi P. L., Jadhav G. V.), J. Univ. Bombay, 1957, **AB25,** № 5, A1—A7 (англ.)

При конденсации замещ. нитроацетофенонов (I) с C_6H_5CHO (II), *о*- и *n*-метокси-II (IIа,б) обычными методами получены нитрохалконы (III). Из последних бромированием и действием в-в основного характера синтезированы нитрофлавоны (IV), строение **IV** доказано получением бромпроизводных. 5 *г* 2-окси-4-бензилокси-5-нитро-I (Iа), 4 *мл* IIа в 20 *мл* спирта смешивают с 50 *г* KOH в 50 *мл* воды и оставляют на 7 суток (или встряхивают 12 час.), разбавляют, подкисляют HCl и получают 4-бензилокси-5-нитро-2'-метокси-III (IIIа), выход 3 *г*, т. пл. 190,1°. Аналогично из Iа и IIб получают 4-бензилокси-5-нитро-4'-метокси-III (IIIб), выход 3 *г*, т. пл. 175—176°; из 2-окси-3-нитро-5-метил-I (Iб) и II образуется 3-нитро-5-метил-III (IIIв), т. пл. 125—126°, и из Iб и IIа получают 2'-метокси-IIIв (IIIг), т. пл. 164—165°. К горячему р-ру 1 *г* IIIа в 10 *мл* $CHCl_3$ приливают 2,2 *мл* 40%-ного р-ра Br_2 в $CHCl_3$, оставляют на 12 час. и получают 2-окси-4-бензилокси-5-нитрофенил- α,β-дибром-β-2'-метоксифенилэтилкетон (**Vа**), выход 0,3 *г*, т. пл. 198—200°. Аналогично из **IIIб** получают 2-окси-4-бензилокси-5-нитрофенил-α,β-дибром-β-4'-метоксифенилэтилкетон (**Vб**), выход 0,5 *г*, т. пл. 168—169°. К 3 *г* **IIIв** в 10 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 3,7 *мл* 50%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH, нагревают 10 мин. при 100° и получают 2-окси-3-нитро-5-метилфенил-α,β-дибром-β- фенилэтилкетон (**Vв**), т. пл. 140—141°. Аналогично из **IIIг** получают 2-окси-3-нитро-5-метилфенил-α,β-дибром-β-2'-метокси-5-бромфенилэтилкетон (**Vг**), т. пл. 173—174° (из этилацетата). 0,5 *г* **Vа** растворяют в 20 *мл* ацетона, добавляют 0,5 *г* KJ, нагревают 45 мин. при 100°, обрабатывают 10%-ным р-ром $Na_2S_2O_3$, отгоняют ацетон и получают **IIIа.** Из **Vб, в, г** аналогично получают **IIIб,** IIIв и 5'-бром-IIIг (**VI**) соответственно. **VI** получен также из **Iб** и 3-бром-**IIа.** 1 *г* **Vа** кипятят 5 мин. в 5 *мл* пиридина или 0,5 *г* **Vа** кипятят 2 часа с 20 *мл* 10%-ного KOH, или 2 часа с 1,5 *г* буры в 15 *мл* воды и 15 *мл* спирта, или 4 часа с 5 *мл* диметиланилина в 15 *мл* спирта, или 2 часа в 10 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3, или 45 мин. с 0,5 *г* KCN в 5 *мл* воды и 10 *мл* спирта, охлаждают, разбавляют, подкисляют HCl и получают 6-нитро-7-бензилокси-2'-метокси-IV (**IVа**), т. пл. 198—200°. Аналогично из **Vб** получают 6-нитро-

7-бензилокси-4′-метокси-IV (IVб), т. пл. 225—226°, из Vв получают 6-метил-8-нитро-IV (IVв), т. пл. 210—212° (из CH_3COOH), и из Vг получают 2′-метокси-5′-бром-IVв (IVг), т. пл. 215—216°, 0,5 *г* IVа, 10 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* 50%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH кипятят 2 часа и получают 3,8-дибром-6-нитро-7-окси-2′-метокси-5′-бром-IV, т. пл. 260—261°. Аналогично из IVб получают 3-бром-IVб, т. пл. 201—202°, из IVв образуется 3-бром-IVв, т. пл. 275—276°, и из IVг получают 3-бром-IVг, т. пл. 240—241°. 1 *г* IIIа и 2 *мл* Br_2 оставляют на 12 час, разбавляют водой, промывают р-ром $NaHSO_3$ и получают 2,4-диокси-3-бром-5-нитрофенил-α,β-дибром-β-2′-метокси-5-бромфенилэтилкетон, т. пл. 216—217°, аналогично из IIIб получают 2,4-диокси-3-бром-5-нитрофенил-α,β-дибром-β-3′- бром-4′- метоксифенилэтилкетон, т. пл. 230—231° (из ксилола). 6 *г* Iб, 8,9 *г* C_6H_5COONa, 30 *г* $(C_6H_5CO)_2O$ и 1 *мл* пиридина нагревают 9 час. при 180—190°, экстрагируют при 100° разб. HCl, остаток растирают с содой, экстрагируют 200 *мл* кипящего спирта, в остатке получают 6-метил-8-нитро-3-бензоил-IV, т. пл. 195—196°; динитрофенилгидразон, т. пл. 225—226°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 22410.

Л. Виноград

36199. Получение халконов из 2-окси-5-нитроацетофенона и бензальдегида и анисового альдегида. Их бромирование и изучение реакционной способности дибромидов халконов. Чхая, Триведи, Джадхав (Preparation of chalkones from 2-hydroxy-5-nitro-acetophenone and benzaldehyde and anisaldehyde. Their bromination and study of the reactivity of chalkone dibromides. Chhaya G. S., Trivedi P. L., Jadhav G. V.), J. Univ. Bombay, **1957**, **AB25**, № 5, A8—A13 (англ.)

Методами, описанными ранее (см. пред. реф.), получены нитрохалконы и нитрофлавоны и изучены их свойства. 7,5 *г* *п*-нитрофенола, 14 *г* $AlCl_3$ и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в $C_6H_5NO_2$ нагревают 3 часа при 120°, выливают на лед с 50 *мл* HCl, перегоняют с паром и получают 2-окси-5-нитроацетофенон (I), выход 3,5 *г*, т. пл. 100—101° (из сп.); оксим, т. пл. 231—232° (из сп.). К р-ру 5 *г* I и 3 *мл* C_6H_5CHO (II) в 50 *мл* спирта постепенно добавляют 50 *г* KOH в 50 *мл* воды, оставляют на 1 день, подкисляют HCl и получают 2-окси-5-нитрофенилстирилкетон (III), выход 3,5 *г*, т. пл. 183—184° (из бзл.). К горячему р-ру 1 *г* III в 10 *мл* CH_3COOH добавляют 12 *мл* 10%-ного р-ра Br_2 в CH_3COOH, оставляют на 12 час. и получают 2-окси-5-нитрофенил-α,β-дибром-β-фенилэтилкетон (IV), выход 0,7 *г*, т. пл. 211—212° (разл.; из CH_3COOH). К 1 *г* IV в 50 *мл* ацетона добавляют 1 *г* KJ в 10 *мл* воды, кипятят 1 час, приливают 10%-ный р-р $Na_2S_2O_3$, удаляют ацетон и получают III. 1 *г* IV кипятят с 1 *г* KOH в 10 *мл* воды или нагревают 1 час при 100° с 0,1 *г* KCN в 5 *мл* воды и 50 *мл* спирта, или оставляют на 12 час. с 0,15 *г* C_2H_5ONa в 30 *мл* спирта, или нагревают 3 часа при ~ 100° с 1 *г* буры в 10 *мл* воды и 50 *мл* спирта, или с 10 *мл* диметиланилина в 50 *мл* спирта, или нагревают 15 мин. с 5 *мл* пиридина и получают 6-нитрофлавон (V), т. пл. 193—194° (из CH_3COOH). 0,5 *г* V и 1 *мл* Br_2 оставляют на 12 час., добавляют р-р $NaHSO_3$ и получают 3-бром-V (VI), т. пл. 189—190° (из сп.). 5 *г* I, 7,5 *г* C_6H_5COONa, 30 *г* $(C_6H_5CO)_2O$ нагревают 8 час. при 180—185°, обрабатывают горячей водой, затем р-ром $NaHCO_3$ и получают 3-бензоил-V, т. пл. 193—194° (из CH_3COOH). Из 5 *г* I и 5 *мл* *п*-метокси-II, аналогично III, получают 4′-метокси-III (VII), выход 4,5 *г*, т. пл. 163—164° (из бзл.). Из 1 *г* VII аналогично IV получают 4′-метокси-IV (VIII), выход 0,8 *г*, т. пл. 190—191° (разл.; из CH_3COOH). VIII с KJ аналогично IV дает VII. Из 1 *г* VIII кипячением 15 мин. с 1 *г* KOH в 10 *мл* воды или нагреванием 1 час. при 100° с KCN получают α-бром-VII, т. пл. 220—221° (из CH_3COOH). К р-ру 1 *г* VIII в 20 *мл* спирта добавляют р-р C_2H_5ONa (из 0,3 *г* Na в 30 *мл* спирта), оставляют на 12 час. и получают α-этокси-VII, т. пл. 225—226° (из этилацетата). Из VII аналогично VI получают 3′-бром-VIII (IX), т. пл. 209—210° (разл.; из бзл.). 0,5 *г* IX в 25 *мл* ацетона обрабатывают аналогично IV 0,5 *г* KJ в 5 *мл* воды и получают 3,3′-дибром-VII, т. пл. 216—217° (из CH_3COOH).

Л. Виноград

36200. Новый синтез диоксадиена. Саммербелл, Лестина (A new synthesis of a dioxadiene. Summerbell R. K., Lestina Gregory J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6219—6221 (англ.)

Нагреванием 2,5-*бис*-(йодметил)-*п*-диоксана (I) с р-ром NaOH получено в-во, являющееся, вероятно, 2,5-*бис*-(экзометилен)-*п*-диоксаном (II), которое кипячением 24 часа в атмосфере N_2 в смеси дифенила и гидрохинона (2 : 1) в присутствии 5%-ного Pd/C изомеризовано в 2,5-диметил-*п*-диоксадиен (III), выход 44%, т. кип. 122—123°/756,2 *мм*, т. пл. 15,5—16,5°, $n^{20}D$ 1,4480, d_4^{20} 1,014. При нагревании (1 час) с CH_3OH, содержащем 1 каплю 12 н. HCl, II и III присоединяют 2 моля CH_3OH, превращаясь в 2,5-диметил-2,5-диметокси-*п*-диоксан, выход 68—72%, т. пл. 126—127°. II гидролизован 0,08 н. H_2SO_4 при 100° в метилглиоксаль, выделенный в виде *п*-нитрофенилозазона, т. пл. 285—289°; при озонировании II во влажном хлористом метилене получен с 52%-ным выходом формальдегид, идентифицированный в виде продукта конденсации с метоном, т. пл. 189—191°, или гликолевая к-та, выход 35%, при озонировании III и близкого к II дивинилового эфира также получается формальдегид. К р-ру 1,1 моля NaOH в 50 *мл* воды и 0,1 *л* карбитола постепенно при 200—210° добавляют 0,427 моля I в 0,2 *л* такой же смеси воды и карбитола, приливают еще 50 *мл* р-рителя, нагревают нижний слой, оставляют в атмосфере N_2 при —4° и получают II, выход 82,6%, т. кип. 146—147°/755,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4880, d_4^{20} 1,048.

Л. Щукина

36201. О тиофеновых аналогах миндальной кислоты. Гроновиц (On the thiophene analogues of mandelic acid. Gronowitz Salo), Arkiv kemi, 1957, **11**, № 6, 519—526 (англ.)

Описан синтез (тиенил-2)- (I) и (тиенил-3)-гликолевой (II) к-т. При окислении 0,75 моля 2-ацетотиенона 0,75 моля SeO_2 получают 2-тиенилглиоксаль, выход 72%, т. кип. 101—102°/16 *мм*, который обычным образом превращают в гидрат (III). 2-(тиенил-2)-хиноксалин (IV) [из III и *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$], т. пл. 118—119°. Р-р 0,3 моля III в 1 *л* 1 н. NaOH кипятят 10 мин., извлекают примеси эфиром, подкисляют 6 н. HCl, насыщают NaCl и экстрагируют эфиром I, выход 98% (неочищ.), т. пл. 81—82° (из бзл.). I, полученная восстановлением (тиенил-2)-глиоксиловой к-ты 5%-ной амальгамой Na (Ernst F., Ber., 1886, 19, 3280), выход 70% (неочищ.), плавится при 80—81°, а не при 116°, как указывал Эрнст. I темнеет на свету и легко полимеризуется при нагревании на кипящей бане. Дробной кристаллизацией цинхонидиновой и (—)-фенилэтиламиновой соли I получены соответственно (—)- и (+)-форма I, т. пл. 83—84°, $[\alpha]^{25}D$ 98° (вода). Р-р 2 *г* I в 90 *мл* 20%-ного р-ра NaOH охлаждают ледяной водой, прибавляют за 1 час 25 *г* сплава Ni-Al, осторожно нагревают и кипятят 5 час. Фильтрат извлекают эфиром, щел. р-р подкисляют и экстрагируют эфиром α-оксикапроновую к-ту, выход 69%, т. пл. 59,5—61,5° (из петр. эф.). Действием SeO_2 на 3-ацетотиенон получают (тиенил-3)-глиоксаль, выход 63%, т. кип. 95—98°/12 *мм*; гидрат (V), т. пл. 86—90° (из бзл. и из воды); семикарбазон, т. пл. 238—240° (разл.); озазон, т. пл. 164—266° (разл.), 2-(тиенил-3)-хиноксалин (VI), т. пл. 86—87°. II синтезируют из V, как указано при получении I, выход 98% (неочищ.), т. пл.

107,5—108,5° (из бзл.). Все т-ры плавления определены в аппарате Кофлера. Приведены кривые ИК-спектров I—VI. Г. Браз

36202. **Расщепление некоторых гетероциклов литием в тетрагидрофуране. Гилман, Дитрик** (Lithium cleavages of some heterocycles in tetrahydrofuran. Gilman Henry, Dietrich Joseph J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 7, 851—852 (англ.)

В продолжение прежних работ (РЖХим, 1954, 18048; 1958, 25144) по расщеплению гетероциклич. соединений Li в эфире и диоксане исследована подобная же р-ция в тетрагидрофуране (I). При р-ции 9,2 *г* дибензо-*n*-диоксина и 1 *г* Li в 50 *мл* I (~ 20°, 45 мин.) с последующим выливанием в смесь эфира и твердой CO_2 выделены 2-окси-2′-карбоксидифениловый эфир (II), выход 32%, т. пл. 127—129° (из бзл. + петр. эф.). 0,4 *г* неидентифицированного в-ва фенольного характера с т. пл. 192—195° (из сп.) и 0,5 *г* нейтр. в-ва; повторение опыта при 25° привело к II (56%) и 0,5 *г* неизвестного фенола. Аналогичным расщеплением 9,2 *г* дибензотиофена (III) 2 *г* Li в 50 *мл* I (25°, 45 мин.) и последующей карбонизацией получены 3,4-бензотиокумарин, выход 48%, т. пл. 131—133° (из разб. сп.), и 2-меркапто-2′-карбоксибифенил, выход 0,4 *г*, т. пл. 264—266° (из сп.), наряду со следами бифенила (IV); при 50° кол-во IV несколько выше. При действии 1 *г* Li на 8,4 *г* дибензофурана в 50 *мл* I (45 мин.) с последующей карбонизацией получен 3,4-бензокумарин, выход 20%, т. пл. 93,5—96° (из разб. CH_3OH); если р-цию заканчивали гидролизом, получался 2-оксибифенил, выход 23%, т. пл. 54—58° (из петр. эф.). При расщеплении 10,4 *г* тиантрена 2 *г* Li в 50 *мл* I (25°, 45 мин.) и карбонизации выделены 10 *г* неизвестного в-ва кислого характера и следы нейтр. в-ва. При попытке аналогичного расщепление N-этилкарбазола и карбазола выделены соответственно 75 и 90% неизмененных исходных в-в. При расщеплении 8,5 *г* дифенилового эфира 1 *г* Li в 50 *мл* I (30°) выделены фенол, C_6H_5COOH и 2-карбоксидифениловый эфир, т. пл. 111—113°. А. Сергеев

36203. **Синтез пиррольного кольца конденсацией α-оксикетонов с β-аминокротоновым эфиром. Неницеску, Некшой, Залман** (O sinteză a inelului pirolic prin condensarea α-hidroxi-cetonelor cu ester β-amino-crotonic. Nenițescu C. D., Necşoiu Ileana, Zalman M.), Comun. Acad. RPR, 1957, 7, № 4, 421—426 (рум.; рез. русск., франц.)

Конденсацией α-оксикетонов с этиловым эфиром β-аминокротоновой к-ты (I) синтезирован ряд производных пиррола общей ф-лы $\overline{C(COOC_2H_5)=C(CH_3)-NHC(R)=CH}$ (II, где R = CH_3, III R = C_2H_5, IV R = C_3H_7, V R = C_6H_5, VI R = α-C_4H_3O). Из ацетона, циклопентанолона-2 и циклогексанолона-2 получены соответственно 2,5-диметил-3-карбэтоксипиррол (VII), 2-метил-3-карбэтокси-4,5-циклопентенпиррол (VIII) и 2-метил-3-карбэтокси-4,5-циклогексенпиррол (IX). В синтезе VII авторы предполагают промежуточное образование α-оксиацетона (X), который затем конденсируется с I. Механизм р-ции, по мнению авторов, включает в себя перегруппировку типа Амадори. Нагреванием р-ра 0,05 моля X и 0,055 моля I в смеси 4 *г* CH_3COOH + 4 *г* CH_3OH и осаждением водой синтезирован VII, выход 51%, т. пл. 118° (из сп.). В р-ре 16 *мл* CH_3OH + 3 *мл* CH_3COOH + 0,25 *мл* конц. HCl выход VII 54%. Аналогично из ацетоина, пропиоина бутироина, бензоина и фуроина взаимодействием с I при нагревании на водяной бане 0,3—2 часа (для получения IX 1 час при 120°) р-ров в CH_3COOH или в смеси $CH_3COOH + CH_3OH$ (1 : 1) синтезированы II—VI, VIII, IX (приведены выход в % и т. пл. в °С): II, 85,3 105 (из сп.); III, 92, 109 (из сп.); IV, 94, 92 (из CH_3OH); V, 89, 202 (из сп.); VI, 74,3 115 (из CH_3OH); VIII, 26, 153 (из CH_3OH), IX, 61, 132 (из 80%-ного CH_3OH). Попытки конденсировать этим же способом α-оксальдегиды с I, D-глюкозой и D-фруктозой не удались. А. Марин

36204. **Синтезы 5- и 7-оксииндолилуксусных кислот. Като, Мива** (Kato Masahiko, Micva Toshio), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 4, 478—484 (японск.)

Исследованы омыление диэтиловых эфиров 7- (I) и 5-метокси-2-карбоксииндолилуксусных-3 к-т (II), этерификация, омыление и цветные р-ции полученных

I R = R′ = C_2H_5, R″ = H, R‴ = OCH_3; II R = R′ = C_2H_5, R″ = OCH_3, R‴ = H; III R = R′ = R″ = H, R‴ = OH; IV R = R′ = C_2H_5, R″ = OH, R‴ = H; V R = C_2H_5, R′ = R‴ = H, R″ = OH; VI R = R′ = R‴ = OH, R″ = OH; VII R = R′ = R‴ = H, R″ = OCH_3; VIII R = R′ = C_2H_5, R″ = H, R″ = OH; IX R = R″ = H, R′ = C_2H_5, R‴ = OH; X R = R‴ = H R′ = H, R″ = OH; XI R = R‴ = H, R′ = C_2H_5, R″ = OCH_3; XII R = C_2H_5, R′ = R″ = H, R‴ = OH

в-в. Из диэтилового эфира α-кетоглутаровой к-ты и *o*-метоксифенилгидразина и из диэтилового эфира α-ацетоглутаровой к-ты и *n*-анизидина получают I и II (Findlay S. P., Daugherty, J. Organ. Chem., 1948, 13, 560), выход 28 и 50%, т. пл. 112—113° и 111—112°. Нагревают в токе азота 13 *г* I и 71,5 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ 6 мин. при 210—215° и обрабатывают 2 н. NaOH, промывают эфиром, подкисляют разб. HCl, получают оксидикислоту (III), выход 70%, полугидрат, т. пл. 249—250° (из эф.). Аналогично сплавляют 4,57 *г* II и 15 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$, растворяют в воде, прибавляют 100 *мл* 2 н. HCl и экстрагируют эфиром, эфирный р-р извлекают р-ром Na_2CO_3, из эфира выделяют оксидиэфир (IV), выход 10,3%, т. пл. 139,5—140° (из эф.). Из щел. р-ра после подкисления HCl получают моноэфир (V), выход 42,2%, т. пл. 233—234° (из разб. сп.). Омыление (50 час.) 1,67 *г* V 90 *мл* 0,8 н. р-ра KOH в 99%-ном спирте в атмосфере N_2 приводит к оксидикислоте (VI), выход ~ 100%, т. пл. 255—257° (из водн. сп.). VI получают также при омылении IV, выход 70%. Аналогичное омыление II приводит к образованию метоксидикислоты (VII). Кипятят 90 мин. 7,3 *г* III в 73 *мл* 0,5%-ного спирт. HCl, добавляют 250 *мл* воды, экстрагируют эфиром и эфирный р-р извлекают водн. Na_2CO_3. Из эфирного р-ра выделяют оксидиэфир (VIII), выход 51,8%, т. пл. 171—172° (из сп.), при подкислении щел. р-ра выделяют моноэфир, выход 31,6%, т. пл. 207—208° (из разб. сп.). При кипячении 60 мин. 1,7 *г* III в 17 *мл* 0,5%-ного спирт. HCl получают только IX, выход 73,5%. Аналогично (50 мин.), этерифицируют VI, получают оксимоноэфир (X), выход 36,4%, т. пл. 210—211° (из разб. сп.). Из VII так же получают метоксимоноэфир (XI). 2,8 *г* VIII омыляют так же, как V, после подкисления осадка получают III, выход 62%, а из спирт. р-ра после упаривания и подкисления моноэфир (XII), выход 14%, т. пл. 216,5—218° (из сп.). В результате нагревания 60 мин. 900 *мг* IX в 9 *мл* хинолина со 150 *мг* Cu-опилок при 215—230° получают 7-оксиндолилуксусную-3 к-ту (XIII), выход 53,5%, т. пл. 179° (из воды). Аналогично из 330 *мг* X получают 95 *мг* 5-оксииндолилуксусной-3 к-ты (XIV) (РЖХим, 1956, 40261). XIV (416 *мг*) получена также из 2,6 *г* XI при декарбоксилировании и сплавлении продукта р-ции с $C_5H_5N \cdot HCl$; с CH_2N_2 IV дает I. Приведены данные ИК-спектров III, V, XIII, XIV и УФ-спектры и $\lambda_{макс}$ индолилуксусной к-ты (XV), III, XIII, XIV. С $FeCl_3$ индол, I, XV, 7-метоксииндолилуксусная к-та и 5-метоксииндолилуксусная-3 к-та окраски не дают; III, V,

VIII, IX, XIII и 5-оксииндолилуксусная к-та дают красное окрашивание. Указано отношение этих в-в к р-ции на сосновую лучинку и пробе Эрлиха.

Н. Швецов

36205. **Производные карбазола. IV. Получение 3,6-дихлор-1,8-диаминокарбазола.** Мужик, Аллан, Поскочил (Derivaty karbazolu IV. Příprava 3,6-dichlor-1,8-diaminokarbazolu. Mužík Ferdinand, Allan Zdeněk J., Poskočil Jaroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 984—985 (чешск.)

400 *г* 97%-ного карбазола в 4 *л* трихлорэтилена насыщают (10°, 3 часа) 350 *г* Cl_2, нагревают до 60°, охлаждают до 10°, повторно вводят 40 *г* Cl_2 и получают 3,6-дихлоркарбазол (I), выход 56,4%, т. пл. неочищ. 198°. В фильтрат вводят 180 *г* Cl_2 при 20° и 80 *г* Cl_2 при 60° и выделяют 84 *г* 1,3,6,8-тетрахлоркарбазола, т. пл. 200°. Нитрованием неочищ. I в смеси CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ при помощи 98%-ной HNO_3 при 7°, затем при 60°, наконец при 75°, нагреванием смеси до кипения и фильтрованием синтезируют 3,6-дихлор-1,8-динитрокарбазол (II), выход 84%. Восстановлением 10 *г* II в 300 *мл* 94%-ного спирта над 1 *г* скелетного Ni (97°, 50 *ат*) и последующим осаждением водой получают 3,6-дихлор-1,8-диаминокарбазол, т. пл. 205° (разл.; из сп.). Если восстанавливать более конц. р-р II (30 *г* в 300 *мл* 94%-ного сп.), то образуется 8,6 *г* 3,3′,6,6′-тетрахлор-8,8′-динитро-1,1′-азокарбазола, не плавится, иглы из $C_6H_5NO_2$. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 57514.

Antonín Emr

36206. **Ненасыщенные амины. X. Получение замещенных пиперидинов, Δ^2-тетрагидропиридинов и Δ^2-тетрагидроанабазинов с помощью ацетата ртути.** Леонард, Хаук (Unsaturated amines. X. The mercuric acetate route to substituted piperidines, Δ^2-tetrahydropyridines and Δ^2-tetrahydroanabasines. Leonard Nelson J., Hauck Fred P., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5279—5292 (англ.)

Исследовано действие $(CH_2COO)_2Hg$ (I) на пиперидины и пирролидины. Незамещ. пиперидин и пирролидин не реагируют с I. 1,2-диметил- (**IIa**), 1,2-диэтил- (**IIб**), 1-метил-2-этил- (**IIв**), 1,2,6-триметил- (**IIг**), 1-метил-2,6-диэтил- (**IIд**), 1,2-диметил-5-этил- (**IIе**), 1,2,3-триметил- (**IIж**), 1,3-диметил-2-этил- (**IIз**) или 1,2,6-триметил-6-бензил- (**IIи**)-пиперидины окисляются **I** в соответствующие Δ^2-тетрагидропиридины (**IIIа — и**); 1,2,6-триметил-2,6-дибензилпиперидин (**IV**) при р-ции с **I** не дает идентифицируемых продуктов; 1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин (**V**) не реагирует с **I** в аналогичных условиях. 1-метил- и 1-бензилпиперидины при действии **I** превращаются в 1,1′-диметил- (**VIa**) и 1,1′-дибензил- (**VIб**)-Δ^2-тетрагидроанабазины; из 1-циклогексил- и 1-циклопентилпиперидинов в сходных условиях получены не вполне очищ. продукты (т. кип. 182—185°/0,3 *мм*, $n^{21}D$ 1,5285, и т. кип. 180—185°/0,2 *мм*, $n^{21}D$ 1,5180 соответственно), имеющие по данным ИК-спектров строение, аналогичное **VIa, б**; 1-циклогексилпирролидин окисляется **I** в нехарактеризуемые в-ва; 1,3-диметилпиперидин при р-ции с **I** дает 1,1′,5,5′-тетраметил-Δ^2-тетрагидроанабазин (**VIв**) и немного 1,3-диметил-Δ^2-тетрагидропиридина; 1-метил-3,5-диэтилпиперидин (**VII**) дает 1-метил-3,5-диэтил-Δ^2-тетрагидропиридин (**VIII**); 1-метил-2,2-диэтилпиперидин — в-во, т. кип. 175—180°/18 *мм*, $n^{21}D$ 1,4938, которому приписано строение 1,1′-диметил-6,6,6′,6′-тетраэтил-Δ^2-тетрагидроанабазина; 1,3,3-триметилпиперидин (**IX**) окисляется **I** в смесь 1,3,3-триметилпиперидона, выход 15%, т. кип. 106—107°/18 *мм*, $n^{21}D$ 1,4712, 1,5,5-триметилтетрагидропиридина, перхлорат (ПХЛ), т. пл. 162—163° (из ацетон-эф.), и 1,1′,5,5,5′,5′-гексаметил-Δ^2-тетрагидроанабазина, т. кип. 78°/0,3 *мм*, $n^{22}D$ 1,4938; 1,4,4-триметилпиперидин (**X**) при окислении **I** дает 1,4,4-триметил-Δ^2-тетрагидропиридин (**XI**) и немного в-ва, являющегося, вероятно, 1,1′,4,4,4′,4′-гексаметил-Δ^2-тетрагидроанабазином; 1-этил-4-метилпиперидин, т. кип. 147°, $n^{24}D$ 1,4373; пикрат (ПК), т. пл. 155—156° (из сп.), полученный гидрированием (150 *ат*, 200°) 1-этил-4-метилпиридина над скелетным Ni, также окисляется в смесь 1-этил-4-метил-Δ^2-тетрагидропиридина, т. кип. 54—55°/18 *мм*, $n^{24}D$ 1,4606, и 1,1′-диэтил-4,4′-диметил-Δ^2-тетрагидроанабазина, т. кип. 162°/18 *мм*, $n^{25}D$ 1,4985. ПХЛ **IIIa** при действии CH_3MgJ или $C_6H_5CH_2MgJ$ в обычных условиях превращается в 1,2,2-триметил-(**XII**) [ПК, т. пл. 275° (разл.)] и 2-бензил-1,2-диметил- [т. кип. 180—190°/60 *мм*, $n^{20}D$ 1,5330; ПК, т. пл. 157—159° (из сп.)]-пиперидины, а при р-ции с KCN в водн. р-ре дает 2-циано-1,2-диметилпиперидин, выход 97%, т. кип. 84—86°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4572, образующий с CH_3MgJ **XII** и восстанавливающийся эфирным р-ром $LiAlH_4$ в **IIIa**; при взаимодействии холодного р-ра **IIIa** в атмосфере N_2 с 1 молем 37%-ного формалина получается 3-ацетил-1-метилпиперидин, выход 52%, т. кип. 91—92°/18 *мм*, $n^{21}D$ 1,4616; хлоргидрат (ХГ), т. пл. 157—158° (из сп.-эф.); ХГ фенилгидразона, т. пл. 205—207° (из сп.-эф.). Р-цией **IIIб** с C_2H_5MgJ получен 1,2,2-триэтилпиперидин, т. кип. 70—71°/20 *мм*, $n^{22}D$ 1,4610; ПК, т. пл. 128—129° (из сп.). Строение **IIIв** подтверждено синтезом из 1-метилпиперидона-2 (**XIII**) и C_2H_5MgJ, причем образуется побочный 1-метил-2,2-диэтилпиперидин, выход 19%, т. кип. 172—174°, $n^{21}D$ 1,4670; ПК, т. пл. 227—228° (разл.; из сп.), получаемый также взаимодействием ПХЛ **IIIв** с C_2H_5MgJ. ПХЛ **IIIг** не реагирует с CH_3MgJ, CH_3Li или $BrZnCH_2COOC_2H_5$, но с $C_6H_5CH_2MgCl$ дает 2-бензил-1,2,6-триметилпиперидин, т. кип. 153—154°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,5820; ПХЛ, т. пл. 177—179° (из воды), а с KCN дает 2-циано-1,2,6-триметилпиперидин, выход 82%, т. кип. 102—103°/23 *мм*, $n^{20}D$ 1,4615, превращающийся при действии CH_3J в **IIIг** и 1,2,2,6-тетраметилпиперидин; ПК, т. пл. 205° (разл.; из сп.). **IIIе** реагирует с формалином (см. выше), образуя 1-метил-3-ацетил-5-этилпиперидин, выход 23%, т. кип. 105°/18 *мм*, $n^{21}D$ 1,4617; ПХЛ, т. пл. 141—142° (из ацетона-эф.); ПХЛ **IIIе** с KCN дает 1,2-диметил-2-циано-5-этилпиперидин, выход 91%, т. кип. 109°/18 *мм*, $n^{21}D$ 1,4850, восстанавливающийся $LiAlH_4$ в **IIе**. Строение **IIIж** подтверждено синтезом из 1,3-диметилпиридона-2, т. кип. 80—82°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5548, гидрированного в CH_3COOH над Pt (из PtO_2) в 1,3-диметилпиперидон-2, т. кип. 113—114°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4744, превращенный действием CH_3J в **IIIж**. **VIa** при гидрировании в CH_3COOH над Pt (из PtO_2) превращается в 1-метил-3-(5-метиламинопентил)-пиперидин (**XIV**), выход 60%, т. кип. 147—148°/18 *мм*, $n^{24}D$ 1,4675; дипикрат (ДПК), т. пл. 139—141° (из сп.); дихлоргидрат, т. пл. 209—210° (из ацетона-сп.-эф.), бензоат, т. кип. 210°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5250; диодметилат, т. пл. 253—254° (из ацетона-сп.-эф.). **XIV** метилируется смесью HCOOH и CH_2O в 1-метил-3-(5-диметиламинопентил)-пиперидин, т. кип. 144—145°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4628; ДПК, т. пл. 131—134° (из сп.), ацетат которого (т. кип. 128—129°/0,2 *мм*, $n^{22}D$ 1,4832) восстанавливается $LiAlH_4$ в 1-метил-3-(5-этилметиламинопентил)-пиперидин, т. кип. 161°/20 *мм*, $n^{22}D$ 1,4650; ДПК, т. пл. 123—125° (из воды). При гидрировании **VIa** над Pt (из PtO_2) в смеси спирта с 12 н. HCl (1 : 1) получаются **XIV**, выход 24%, и 1,1′-диметил-2,3′-бипиперидин (**XV**), выход 61%, т. кип. 138°/18 *мм*, $n^{22}D$ 1,4913; ДПК, т. пл. 209—210°. С метиловым эфиром ацетоуксусной к-ты в присутствии HCl **VIa** конденсируется в N-метилизопельтьерин, выход 58%, т. кип. 97—99°/18 *мм*, $n^{22}D$ 1,4703; ПК, т. пл. 154—156° (из сп.); ХГ семикарбазона, т. пл. 200—201° (разл.); $LiAlH_4$ не реагирует с **VIa**; при нагревании водно-метанольного р-ра **VIa** с $NaBH_4$ получаются **XV** и в-во, т. кип. 138—139°/18 *мм*, $n^{21}D$ 1,4877, вероятно,

являющегося 1-метил-3-(5-метиламино-1-пентенил)-пиперидином; ДПК, т. пл. 224—225° (из воды); N′-бензолсульфонат, т. кип. 214°/0,3 *мм*. ПХЛ **VIII** дает с $C_6H_5CH_2MgCl$ или KCN 2-бензил-[т. кип. 173—174°/18*мм*, $n^{22}D$ 1,5142; ХГ, т. пл. 203—204° (из ацетона-эф.)] и 2-циано-(**XVI**) (т. кип. 119—120°/18 *мм*, $n^{22}D$ 1,4612)-3,5-диэтил-1-метилпиперидины. ПХЛ **XI** с KCN дает 2-циано-1,4,4-триметилпиперидин (**XVII**), выход 85%, т. кип. 103°/18 *мм*, $n^{25}D$ 1,4557. **XVI** и **XVII** восстановлены $LiAlH_4$ в 2-аминометил-3,5-диэтил-1-метилпиперидин, выход 96%, т. кип. 138—139°/20 *мм*, $n^{21}D$ 1,4743; ПК, т. пл. 162° (из воды), и 2-аминометил-1,4,4-триметилпиперидин, выход 87%, т. кип. 99°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4693; ДПК, т. пл. 196—197° (разл.; из сп.). Р-цией **XIII** с C_6H_5MgBr или $C_6H_5CH_2MgCl$ синтезированы 2-фенил-(т. кип. 127—128°/18 *мм*; ПХЛ, т. пл. 146—147°) и 2-бензил-(**XVIII**) (т. кип. 169°/25 *мм*; ПХЛ, т. пл. 134—135°)-1-метил-Δ^2-тетрагидропиридоны. **XVIII** этим же путем превращен в 2,2-дибензил-1-метилпиперидин, т. пл. 100° (из сп.); ПХЛ, т. пл. 175—176° (из сп.); ПК, т. пл. 200—201° (из сп.). **IIд**, т. кип. 87—89°/22 *мм*, $n^{19}D$ 1,4572; ПК, т. пл. 101—102° (из сп.), получен восстановлением по Кижнеру 2,6-диэтил-1-метилпиперидона-4, т. кип. 128—130°/22 *мм*, синтезированного р-цией NH_2CH_3HCl ацетондикарбоновой к-ты и C_2H_5CHO (10 час., 100°); **IIж**, т. кип. 132°, $n^{20}D$ 1,4463; ПК, т. пл. 224° (из сп.) — гидрированием ПХЛ **IIIж**. Взаимодействием 1,3-диметилпиперидона-2 с C_2H_5MgJ получены **IIз** и 2,2-диэтил-1,3-диметилпиперидин, т. кип. 100—102°/20 *мм*, $n^{23}D$ 1,4710; ПК, т. пл. 220—222° (из сп.). Аналогично получены **IV**, т. кип. 160—162°/0,2 *мм*, $n^{23}D$ 1,5700; ПХЛ, т. пл. 243° (из сп.), и **V**, т. кип. 147°, $n^{21}D$ 1,4550; ПК, т. пл. 275° (разл.; из сп.). **VII**, т. кип. 167—168°, $n^{24}D$ 1,4483; ПК, т. пл. 101—103° (из сп.), получен по Кижнеру из 3,5-диэтил-1-метилпиперидона-4; **IX**, т. кип. 134°, $n^{20}D$ 1,4372; ПК, т. пл. 192—193°; ПХЛ, т. пл. 135—136° (из CH_3OH-эф.), получен метилированием 3,3-диметилпиперидина смесью HCOOH-формалин; **X**, т. кип. 141—142° $n^{22}D$ 1,4354; ПК, т. пл. 231—232° (из сп.); ПХЛ, т. пл. 151—152° (из ацетона-эф.), получен восстановлением эфирным р-ром $LiAlH_4$ N,β,β-триметилимида глутаровой к-ты, т. пл. 61—63°, полученного пропусканием NH_2CH_3 в ангидрид той же к-ты при 120—140°. Смесь 0,1 моля **IIа** и 0,48 моля **I** в 0,4 *л* 5%-ной CH_3COOH нагревают 2 часа при 100°, фильтруют, р-р насыщают H_2S, отделяют осадок, фильтрат подщелачивают K_2CO_3, продукт извлекают эфиром, вытяжку разбавляют спиртом, приливают по каплям р-р 65%-ной $HClO_4$ в спирте (1 : 1) и отделяют ПХЛ **IIIа**, выход 45%, т. пл. 228—229° (из сп.), из которого выделяют **IIIа**, т. кип. 129—130°/745 *мм*, $n^{22}D$ 1,4832. Аналогично получают (указаны в-во, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. в °С его производных): **IIIб**, 70/20, ПХЛ 260—262 (разл., из сп.); **IIIв**, 154/745, $n^{23}D$ 1,4808, ПХЛ 240 (из сп.); **IIIг**, 146, $n^{22}D$ 1,4740, ПК 194 (из сп.), ПХЛ 201—202 (из сп.); **IIIд**, 85—87/18, $n^{25}D$ 1,4718, ПХЛ 150—151 (из сп.); **IIIе**, 183/745, $n^{21}D$ 1,4750, ПХЛ 150—151 (из сп.); **IIIж**, 63—64/18, $n^{25}D$ 1,4817, ПХЛ 225—226 (из ацетона-эф.); **IIIз**, 77/18, $n^{24}D$ 1,4797, ПХЛ 237—238; **IIIи**, 173—174/22, $n^{23}D$ 1,5487, ПХЛ 164—166 (из сп.); **VIа**, 143—144/22, 128—129/18, $n^{22}D$ 1,5068, ПК 131 (из сп.); **VIб**, 153—155/0,3, $n^{28}D$ 1,5728; **VIв**, 76/0,3, $n^{24}D$ 1,4987; **VIII**, 85—86/18, $n^{20}D$ 1,4706, ПХЛ 160—162 (из сп.); **XI**, 132, $n^{23}D$ 1,4533, ПХЛ 88—89 (из ацетона-эф.), ПК 180 (разл., из сп.). Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 60584.

Д. Витковский

36207. Синтез *бис*-2,2′-пиридилалканов, *бис*-2,2′-пиперидилалканов и их производных с фармакологическим действием. Сообщение II. Бьянкетти (Sintesi di *bis*-2-2′-piridilalcani, *bis*-2,2′-piperidiladcani e loro derivati ad azione farmacologica. Nota II. Bianchetti G.), Farmaco. Ed. scient., 1957, **12**, № 6, 441—448 (итал.; рез. англ.)

С целью испытания на курареподобную активность взаимодействием α-литийпиколина с соответствующими α,ω-дибромпарафинами (см. сообщение I, РЖХим, 1957, 15379) приготовлен ряд *бис*-2,2′-пиридилалканов (**I**) (приведены число метиленовых групп *n*, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. дипикрата и дийодметилата в °С): 13, 45, 206—210/1, дипикролонат, т. пл. 165—166°, —, 187—189; 14, 42, 185—190/0,8, 112—113, 166—167; 15, 53, 220—223/0,8, 92—94, 125—128; 16, 40, 231—234/0,6, 126—128, 105—106; 17, 46, 248—250/0,8, 86—87, 98—100; 18, 41, 256—259/0,8, 106—108, 75—78. Гидрированием **I** в абс. спирте над PtO_2 при 30—40° получены *бис*-2,2′-пиперидилалканы (**II**) (приведены *n*, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. дипикрата, дийодгидрата и дийодметилата в °С): 13, 210—212/0,8, —, 150—151, 243—245; 14, 220—223/0,8, 116—117, —, 252—254; 15, 230—234/0,8, 118—120, —, 240—241; 16, 235—237/0,4, 98—99, —, 248—251; 17, 236—240/0,6, —, 146—148, 220—222; 18, 238—241/0,4, —, 123—124, 238—239. К реактиву у Гриньяра (из 100 *г* α,ω-дибромнонана и 16,8 *г* Mg в 100 *мл* эфира) при охлаждении добавляют 30,8 *г* окиси этилена в 75 *мл* эфира, выделяют тридекаметиленгликоль, выход 46%, т. кип. 180—182°/2 *мм*, т. пл. 77°. Последний дает с HBr при 130° тридекаметилендибромид, выход 85%. С. З.

36208. Синтез производных пиперидона-2. Осуги (Osugi Kunizo), Якугаку дзасси, J. Phamoc. Soc. Japan, 1957, **77**, № 3, 333—334 (японск.)

Несколько 5-замещ. пиперидонов-2 (ПИ) и этиловых эфиров 5-замещ. пиперидон-2-ил-уксусных-4 к-т (ЭП) получены разработанными ранее (РЖХим, 1958, 29000), методами. Из диэтилового эфира α-цианглутаровой к-ты (**I**), т. кип. 125°/6 *мм*, при действии C_2H_5ONa, а затем *изо*-C_3H_7J, $C_2H_5OCH_2CHBrCH_3$ и $(CH_3)_2NCH_2CHBrCH_3$ получают диэфиры $RCH_2CH(CH_3)C(COOC_2H_5)(CN)CH_2CH_2COOC_2H_5$, где R = H (**II**), т. кип. 135°/1 *мм*, $n^{17}D$ 1,4440; $R = OC_2H_5$ (**III**), т. кип. 144°/1 *мм*; $R = N(CH_3)_2$ (**IV**), т. кип. 133°/0,3 *мм*, $n^{26}D$ 1,4506. **IV** при подкислении HCl и нагревании до 100° в вакууме дает $RCH_2CH(CH_3)CH(CN)CH_2CH_2COOR'$ [**V** $R = N(CH_3)_2HCl$, R′ = H], из которого при действии спиртом, H_2SO_4 получают этиловый эфир **V**, $R = N(CH_3)_2$, $R' = C_2H_5$, т. кип. 110°/0,3 *мм*, $n^{28}D$ 1,4452. Из **II** и **III** при омылении NaOH получают соответствующие дикислоты, которые со спиртом и H_2SO_4 дают моноэфиры. Последние при нагревании отщепляют CO_2 и превращаются в **V**, R = H, $R' = C_2H_5$, т. кип. 131°/15 *мм*, $n^{19}D$ 1,4341, и **V**, $R = OC_2H_5$, $R' = C_2H_5$, т. кип. 160°/15 *мм*, $n^{17}D$ 1,4396. **V** ($R' = C_2H_5$) при гидрировании со скелетным Ni при повышенном давлении дают ПИ C_5H_8ONR, R = *изо*-C_3H_7, т. кип. 42°; $R = CH(CH_3)CH_2OC_2H_5$, т. кип. 144°/0,2 *мм*; $R = CH(CH_3)CH_2N(CH_3)_2$, т. кип. 140°/0,3 *мм*; бромгидрат, т. пл. 180°; йодметилат, т. пл. 242°. При обработке **I** 1 *экв* KOH получают $NC(CH_2)_3COOC_2H_5$, который при гидрировании над скелетным Ni дает пиперидон-2. Аналогично из $NCCH(COOC_2H_5)CH(CH_2COOC_2H_5)_2$ получают $CNCH_2CH(CH_2COOC_2H_5)_2$, т. кип. 137°/2,5 *мм* и ЭП, $C_8H_{14}NO_3R$, R = H, т. кип. 160°/0,5 *мм*. $(CH_3)_2NCH_2CH(CH_3)C(COOC_2H_5)(CN)CH(CH_2COOC_2H_5)_2$, т. кип. 175°/0,4 *мм*, $n^{26}D$ 1,4595, после обработки NaOH, HCl-к-той и спиртом с конц. H_2SO_4 дает в результате омыления, декарбоксилирования и этерификации $(CH_3)_2NCH_2CH(CH_3)CH(CN)CH(CH_2COOC_2H_5)_2$, т. кип. 165°/3 *мм*, $n^{26}D$ 1,4530, который при гидрировании со скелетным Ni дает ЭП, $R = CH(CH_3)CH_2N(CH_3)_2$, т. кип. 195°/0,1 *мм*.

Н. Швецов

36209. Синтез 2-карбокси-4-изопропенилпирролидинуксусной-3 кислоты. Осуги (Osugi Kunizo), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 3, 335—336 (японск.)

Этиловый эфир 2-кето-5-(1′-метил-2′-диметиламиноэтил)-пиперидинуксусной-4 к-ты (I) (см. пред. реф.) при обработке SO_2Cl_2 или смесью SO_2Cl_2 и $SOCl_2$ дает хлоргидрат 3,3-дихлор-I, который без выделения превращают действием $Ba(OH)_2$, H_2SO_4 в 2-карбокси-4-(1′-метил-2′-диметиламиноэтил)-пирролинуксусную-3 к-ту, которую гидрируют над Pt из PtO_2, этерифицируют и обрабатывают $ClCOOC_2H_5$ и Na_2CO_3, получают этиловый эфир 1,2-дикарбэтокси-4-(1′-метил-2′-диметиламиноэтил)-пирролидинуксусной-3 к-ты (II), т. кип. 170°/0,1 *мм*, $n^{21}D$ 1,4693; пикрат, т. пл. 195°. Йодметилат **II** после расщепления по Гофману дает этиловый эфир 1,2-дикарбэтокси-4-изопропенилпирролидинуксусной-3 к-ты, т. кип. 155°/0,07 *мм*, который при омылении дает 2-карбокси-4-изопропенилпирролидинуксусную-3 к-ту (**III**), т. пл. 223° (разл.), *Rf* 0,50 (CH_3COOH-C_4H_9OH, вода). При разложении продуктов озонирования **III** выделяют CH_2O. Н. Швецов

36210. Синтезы гетероциклических азотсодержащих соединений. CIII. Синтезы производных 3-оксипиридина. Такахаси, Йонэда (Über die Synthese der heterozyklischen Verbindungen mit Stickstoff. CIII. Die Synthese der Derivate des 3-Oxypyridins (1). Takahashi Torizo, Yoneda Fumio), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 4, 350—353 (нем.)

3-оксипиридин (I) нитруется в определенных условиях в 2-нитро-3-оксипиридин (**II**), превращающийся при нагревании (~1 час, 100°) с PCl_5 или PBr_3 в 2-хлор- [т. пл. 170—171° (из сп.)] или 2-бром- [т. пл. 184° (из сп.)] -3-оксипиридины и, вопреки литературным данным (см. Katada, Chem. Zbl., 1931, II, 1952), не реагирующий с CH_3ONa или C_2H_5ONa. **II** метилируется $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии Na_2CO_3 в оолуоле и бензоилируется по Шоттен — Бауману в 3-метокси- [т. пл. 78° (из сп.)] и 3-бензоилокси- [т. пл. 72° (из сп.)] -2-нитропиридины соответственно и восстанавливается $ZnCl_2$ и HCl (3 часа при ~20°, затем 1 час при 100°) в 2-амино-3-оксипиридин; хлоргидрат, т. пл. 193° (из ацетона-CH_3OH), при ацетилировании которого $(CH_3CO)_2O$ в присутствии CH_3COONa (2 часа, 100°, затем 16 час., ~20°) образуется 1-ацетил-2-ацетимидо-3-ацетоксипиридин (III), т. пл. 86—87° (из эф.), гидролизующийся при нагревании (3 часа, 150°) с небольшим кол-вом воды в 2-ацетамидо-3-ацетоксипиридин, т. пл. 122—124° (из эф.), и 2-ацетамидо-3-оксипиридин (**IV**), т. пл. 101—102° (из эф.), получающийся с колич. выходом при гидролизе III слабым р-ром NH_3 (16—18 час., 20°). При перегонке в вакууме с P_2O_5 **IV** циклизуется в 2-метилоксазоло-[4,5-b]-пиридин, т. пл. 74° (из петр. эф.), а при нагревании со смесью CS_2, KOH, H_2O и CH_3OH (0,5 : 1 : 2 : 10) — в 2-меркаптооксазоло-[4,5-b]-пиридин, выход 70%, т. пл. 245° (из CH_3OH). Нагреванием (5 час., 150°) 2,6-диаминопиридина с избытком $(CH_3CO)_2O$ получен 1-ацетил-2-ацетимидо-6-ацетамидопиридин, т. пл. 148—149° (из сп.) (ср. Чичибабин А. Е., Зейде О. А., Ж. Русск. физ.-хим. об-ва, 1918, **50**, 522). К холодному р-ру 5 *г* **I** в 20 *мл* H_2SO_4 приливают по каплям 10 *мл* HNO_3 (*d* 1,52), оставляют на 30 час. при 20° и выделяют II, выход 72%, т. пл. 76° (из эф.). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 63555. Л. Щукина

36211. О получении 2,4-диоксо-3,3-диалкил-6-метилтетрагидропиридинов. Рёнерт (Über die Darstellung von 2,4-Dioxo-3,3-dialkyl-6-methyl-tetrahydropyridinen. Röhnert Helmut), Chem. Ber., 1957, **90**, № 12, 2849—2852 (нем.)

2,4-диоксо-3,3-$(R)_2$- 6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиридины (I) синтезированы по схеме: $2CH_3COC(R)_2COOC_2H_5$ (**II**) → $CH_3C(ONa) = CHCOC(R)_2COOC_2H_5$ → CH_3COCH_2-$COC(R)_2COOC_2H_5$ (III) → $CH_3C(NH_2){=}CHCOC(R)_2$-$COOC_2H_5$ (IV) → **I**. Соединение **I** (R = кротил) (**Ia**) получено действием $CH_3CH{=}CHCH_2Br$ (**V**) на 2,4-диокси-6-метилпиридин (**VI**). Р-р 45 *г* **III** ($R = C_2H_5$) в 200 *мл* CH_3OH насыщают при охлаждении NH_3 и через 24 часа удаляют CH_3OH; выход **IV** ($R = C_2H_5$) (**IVa**) 66%, т. пл. 63°. 30 *г* **IVa** нагревают 30 мин. с р-ром C_2H_5ONa (из 5 *г* Na и 200 *мл* абс. спирта), спирт отгоняют, остаток растворяют в воде и подкисляют, выход **I** ($R = C_2H_5$) (**Iб**) 92%, т. пл. 134—135°. К смеси 226 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и 570 *г* C_3H_7Br при 50°, затем при 80° (т-ра бани) приливают за 10 час. р-р C_2H_5ONa (из 80 *г* Na и 1,6 *л* абс. спирта), перемешивают 4,5 часа, удаляют спирт и приливают воду, т. кип. **II** ($R = C_3H_7$) (**IIa**) 118—120°/13 *мм*. 14,4 *г* тонкоизмельченного Na оставляют на 24 часа в 600 *мл* абс. эфира и 28,8 *г* абс. спирта, кипятят 5 час., прибавляют 194 *г* **IIa**, нагревают 7 час., оставляют на 12 час. при 20°, размешивают с водой и водн. р-р подкисляют H_2SO_4, выход **III** ($R = C_3H_7$) (**IIIa**) 34%, т. кип. 165—170°/12 *мм*. Р-р 39 *г* **IIIa** в 200 *мл* CH_3OH насыщают NH_3, через 48 час. насыщение повторяют и через 24 часа упаривают досуха, выход **IV** ($R = C_3H_7$) (**IVб**) 50%, т. пл. 100° (из бзн.). Из 15 *г* **IVб** аналогично указанному при синтезе **Iб** получают **I** ($R = C_3H_7$), выход 73%, т. пл. 100—101° (из бзн.). 32 *г* **VI** растворяют в 300 *мл* 3,5%-ного р-ра NaOH, прибавляют р-р 0,18 *г* $(CH_3COO)_2Cu$, нагревают до 55° (т-ра бани), приливают за 25 мин. 38 *г* **V**, прибавляют 30 *г* 35%-ного р-ра NaOH и за 1 час еще 38 *г* **V**, т-ру поднимают до 60°, вновь приливают 25 *мл* 35%-ного р-ра NaOH и нагревают 15 мин. при 58°. Выделившееся масло извлекают эфиром и разгоняют, выход **Ia** 27%, т. кип. 200—210°/2 *мм*, т. пл. 119—120° [из $(C_4H_9)_2O$]. Г. Браз

36212. О реакции в ряду пиридина, аналогичной бензиловой перегруппировке. Клоза (Über eine der Benzilsäureumlagerung analoge Reaktion in der Pyridinreihe. Klosa Josef), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 21, 558—559 (нем.)

При действии р-ра 0,1 моля C_2H_5ONa или лучше CH_3ONa на 0,05 моля α-пиридила или α-6,6′-диметилпиридила в результате перегруппировки образуются α-пиридиловая (I) и соответственно α-6,6′-диметилпиридиловая (II) к-ты, выделенные в виде Na-солей (**Ia** и **IIa**). Эту перегруппировку автор предлагает называть α-пиридиловой; **Ia**, т. пл. 198—200° (разл.), **IIa**, т. пл. 238—240°; **II**, т. пл. 98° (из сп. и воды). **I** и **II** являются амфотерными соединениями. Г. Браз

36213. Исследование несимметричных азосоединений ряда пиридина. Пентималли, Ризалити (Ricerche sugli azocomposti asimmetrici nella serie piridinica. Pentimalli Luciano, Risaliti Amerigo), Ann. chimica, 1956, **46**, № 12, 1037—1049 (итал.)

В продолжение прошлых работ (РЖХим, 1956, 78157; 1957, 19203) изучены электрофильное бромирование, действие HCl, HBr и $POCl_3$, р-ция с C_6H_5MgBr 3-фенилазопиридина (I), а также электрофильное бромирование, нуклеофильное галоидирование посредством SO_2Cl_2, «восстановительное галоидирование» посредством галоидоводородных к-т 4-фенилазопиридина (**II**) и 1-окиси **II** (**III**). **I** отличается от 2-фенилазопиридина по своему хим. поведению: не реагирует с $POCl_3$, при действии насыщ. р-ра HBr в лед. CH_3COOH (20—25°, стояние) претерпевает расщепление с одновременным галоидированием и дает 2,4-диброманилин (**IV**) и 3-аминопиридин (**V**); при насыщении метанольного р-ра **I** HCl в течение 1 часа с последующим кипячением в течение 2 час. также происходит расщепление и образуются 2,4-дихлоранилин, *n*-хлоранилин и галоидосодержащее в-во с т. пл. 88—118°, по-видимому, смесь монохлор- и дихлорфенилазопиридина. При кипячении (8 час.) **I** с C_6H_5MgBr в эфирно-бензольном р-ре образуется 3-фенилгидразопиридин (**VI**), который получается также при восстановлении 4,2 *г* **I** в 100 *мл* спирта посредством 11,5 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 10 *мл* конц.

HCl и 25 *мл* спирта (20—25°), выход 3,8 *г*, т. пл. 134—135° (из бзл.-лигр.); окисление **VI** ($NaNO_2$-CH_3COOH) приводит вновь к **I**. Бромирование **I** посредством Br_2 в CCl_4 (кипячение 3 часа) проходит как для 2-изомера и приводит к 3-(2′,4′-дибромфенилазо)-пиридину, т. пл. 133—135° (из разб. сп.); строение последнего подтверждено восстановлением посредством $SnCl_2 \cdot H_2O$-конц. HCl до IV и V. При окислении 15 *г* **I** посредством 80 *мл* H_2O_2 в 54 *мл* CH_3COOH (100°, 2 часа) получается 1-окись 3-фенил-α-азоксипиридина (**VII**), выход 11,7 *г* т. пл. 89—90° (из бзл.); **VII** образуется также при окислении I надбензойной к-той в $CHCl_3$ в кол-ве, рассчитанном на моноокисление. Строение **VII** подтверждено действием насыщ. р-ра HBr в лед. CH_3COOH с образованием **IV** и неспособностью бромироваться Br_2 в CCl_4 (кипячение 3 часа). **II** при хлорировании посредством SO_2Cl_2 (100°, 1 час) ведет себя аналогично 2-изомеру и дает 4-(*n*-хлорфенилазо)-пиридин, т. пл. 97—99° (из лигр.). **III** ведет себя также аналогично 1-окиси 2-изомера: при насыщении р-ра 4 *г* **III** в 75 *мл* метанола сухим HCl (охлаждение льдом) с последующим стоянием (2 часа) при ∼20° образуется 3,8 *г* хлоргидрата 1-окиси 4-(*n*-хлорфенилгидразо)-пиридина, т. пл. 203—205°, окисление которой конц. водн. р-ром $NaNO_2$ в CH_3COOH приводит к 3,2 *г* 1-окиси 4-(*n*-хлорфенилазо)-пиридина (**VIII**), т. пл. 185° (из лигр.). VIII образуется также при действии SO_2Cl_2 на 2 *г* III (100°, 1 час), выход 1,4 *г*, или при восстановлении 0,6 *г* 1-окиси 4-*n*-хлорфенил-α-азоксипиридина (IX) посредством $SnCl_2 \cdot 2H_2O$-HCl в CH_2COOH при ∼20° с последующим действием $NaNO_2$, выход 0,4 *г*. IX получается при окислении 5 *г* 4-*n*-хлорфенилазопиридина посредством H_2O_2 в CH_3COOH (нагревание 2 часа), выход 3,7 *г*, т. пл. 174—176° (из сп.), или при окислении VIII в тех же условиях. При насыщении р-ра 0,5 *г* VIII в метаноле сухим HCl с последующим нагреванием (1 час) в токе HCl на водяной бане получают гидразопроизводное с т. пл. 164—167°, окисление которого насыщ. водн. $NaNO_2$ в CH_3COOH (2 часа, ∼20°) приводит к 0,4 *г* 1-окиси 4-(2′,4′-дихлорфенилазо)-пиридина (X), т. пл. 209—210° (из лигр.). X образуется также при окислении 4-(2′,4′-дихлорфенилазо)-пиридина посредством H_2O_2-CH_3COOH (нагревание 3 часа). Аналогично **VIII** из 4 *г* **III** при обработке насыщ. р-ром HBr в CH_3COOH (2 часа, ∼ 20°) получают 6,5 *г* бромгидрата 1-окиси 4-(*n*-бромфенилгидразо)-пиридина, т. пл. 173—176°, окисление которого ($NaNO_2$-CH_3COOH) приводит к 4 *г* 1-окиси 4-(*n*-бромфенилазо)-пиридина (XI), т. пл. 206—207° (из сп.). При действии на 1,3 *г* XI насыщ. р-ра HBr в CH_3COOH получают 1,8 *г* бромгидрата гидразосоединения, т. пл. 177—178°, который при окислении ($NaNO_2$-CH_3COOH) дает 1,3 *г* 1-окиси 4-(2′,4′-дибромфенилазо)-пиридина (**XII**), т. пл. 199—200° (из сп.). **XII** образуется также при бромировании III посредством Br_2 в CCl_4 (кипячение 3 часа).

Л. Яновская

36214. **Конденсация несимметричных кетонов. IV. Участие метильной и метиленовой групп в реакциях конденсации. Мариэлла, Годар** (Condensations of unsymmetrical ketones. IV. Participation of methyl and methylene groups in condensation reactions. Mariella Raymond P., Godar Edith), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 566—568 (англ.)

Метилэтилкетон подвергнут конденсации с $HCOOC_2H_5$ и неочищ. продукт р-ции проконденсирован с $CNCH_2CN$. Во всех последующих стадиях синтеза 2,3-лутидина (I) образующиеся промежуточные продукты также не очищались. Полученный I имел т. кип. 162° и, судя по данным ИК-спектра, содержал ∼40% 2-этилпиридина (II). Тем самым подтверждены сделанные ранее выводы (РЖХим, 1956, 12786; 1957, 4260), согласно которым при конденсациях с несимметричными кетонами в р-ции принимают участие как CH_3-, так и CH_2-группы. Приведены ИК-спектры неочищ. **I**, **II**, фракций **I** из каменноугольной смолы.

Г. Браз

36215. **Исследование несимметричных азосоединений ряда хинолина. Ризалити, Пентималли** (Ricerche sugli azocomposti asimmetrici nella serie chinolinica. Risaliti Amerigo, Pentimalli Luciano), Ann. chimica, 1956, 46, № 12, 1050-1063 (итал.)

Изучено окисление 4-фенилазо-(I), 4-*n*-хлорфенилазо-(II), 4-(2′,4′-дихлорфенилазо)-(III), 4-*n*-бромфенилазо-(IV) и 4-(2′,4′-дибромфенилазо)-хинолина (V) посредством надбензойной (VI) и надуксусной (VII) к-т и нуклеофильное прямое галоидирование I и 1-окиси I (VIII) посредством $POCl_3$, HCl и HBr. При окислении I эквимолярным кол-вом VI в $CHCl_3$ (0—5°, 36 час.) получается исключительно VIII, т. пл. 168—169° (из бзл.-лигр.). Однако при использовании избытка VII (CH_3COOH-H_2O_2) и нагревании на водяной бане в течение 10 час. образуется 1-окись 4-фенил-α-азоксихинолина (IX), т. пл. 181—182° (из бзл.-лигр.). IX получается также при окислении VIII посредством VII. Строение IX подтверждено превращением в 4-фенил-α-азоксихинолин, т. пл. 88—89° (из лигр.), при действия $POCl_3$ с $CHCl_3$ (кипячение, 1 час). Окисление II—V даже избытком VII (CH_3COOH-H_2O_2, нагревание при 100°, 3 часа) приводит только к продуктам моноокисления по гетероциклич. N: 1-окиси 4-*n*-хлорфенилазо-хинолина (X), 1-окиси 4-(2′,4′-дихлорфенилазо)-хинолина (XI), 1-окиси 4-(*n*-бромфенилазо)-хинолина (XII) и 1-окси 4-(2′,4′-дибромфенилазо)-хинолина (XIII). Восстановление IX посредством $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в конц. HCl (∼ 20°, 15 мин.) проходит прежде всего по α-азоксигруппе с образованием VIII. Нуклеофильное галоидирование I проходит также, как в случае пиридинового аналога. При пропускании HCl (газ) через р-р 10 *г* I в 100 *мл* метанола до насыщения с последующим стоянием р-ра в течение 12 час. при ∼ 20° и упариванием наполовину образуется хлоргидрат 4-(*n*-хлорфенилгидраз)-хинолина, т. пл. 240—246°, который при восстановлении (Zn-HCl, 100°, 1 час) дает *n*-хлоранилин. При действии насыщ. водн. р-ра 2 *г* $NaNO_2$ на р-р 5,5 *г* хлоргидрата в 200 *мл* CH_3COOH (∼ 20°, 1 час) выделяют 4,5 *г* II, т. пл. 120—122° (из лигр.). II получается также при нагревании (70—80°, 3 часа) I с $POCl_3$. Аналогично вышеописанному при действии HCl на 5 *г* II получают 6,5 *г* хлоргидрата 4-(2′,4′-дихлорфенилгидразо)-хинолина (XIV), т. пл. 260°. Окисление 4,5 *г* XIV посредством $NaNO_2$ приводит к 3,8 *г* III, т. пл. 155—156° (из лигр.). При восстановлении XIV (Zn-HCl) образуется 2,4-дихлоранилин. При хлорировании IX посредством $POCl_3$ (нагревание при 100° 1 час) получают 2-хлор-4-фенил-α-азоксихинолин (XV), т. пл. 152—153° (из сп.). К 3 *г* VIII и 4,7 *г* KOH в 100 *мл* воды за 30 мин. вводят 3 *мл* C_6H_5COCl, перемешивают 3 часа, получают 1,8 *г* 2-окси 4-фенилазохинолина (XVI), т. пл. 235° (из сп.-диоксана). Действие $POCl_3$ на XVI (100°, 4 часа, присутствие PCl_5) приводит к 2-хлор-4-фенилазохинолину (XVII), т. пл. 115—117° (из лигр.). XVII образуется также при действии $POCl_3$ на I или при восстановлении XV в спирт. р-ре посредством $SnCl_2 \cdot 2H_2O$-конц. HCl при 25—30°. При пропускании через р-р 1 *г* I в 20 *мл* метанола HCl (газ) в течение 1 часа на холоду и 1 час при кипячении получают хлоргидрат 1-окиси 4-(*n*-хлорфенилгидразо)-хинолина, который при окислении $NaNO_2$ дает 0,7 *г* X, т. пл. 176—177° (из лигр.). Аналогично из 1,2 *г* II (пропускание HCl, 4 часа) получают 0,8 *г* XI, т. пл. 230—231° (из бзл.). 2 *г* I при последовательной обработке насыщ. р-ром HBr в CH_3COOH и $NaNO_2$ дают 1,4 *г* XII, т. пл. 173—174° (из бзл.-лигр.). Из IV и насыщ. р-ра HBr через бромгидрат гидразопроизводного

получают XIII, т. пл. 218° (из сп.). Хлорирование 1,2 *г* XVII посредством HCl (газ) в метаноле приводит к хлоргидрату 2-хлор-4-(*п*-хлорфенилгидразо)-хинолина, который при окислении посредством HNO_2 дает 0,8 *г* 2-хлор-4-(*п*-хлорфенилазо)-хинолина (**XVIII**), т. пл. 168—169° (из лигр.). **XVIII** получается также при нагревании X с $POCl_3$ (кипячение 1 час). Аналогично из XVIII и HCl через хлоргидрат 2-хлор-4(2',4'-дихлорфенилгидразо)-хинолина получают 2-хлор-4-(2',4'-дихлорфенилазо)-хинолин, т. пл. 165—166° (из лигр.), который образуется также из **XI** и $POCl_3$. При обработке 5 *г* I насыщ. р-ром HBr в CH_3COOH образуется бромгидрат 4-(*п*-бромфенилгидразо)-хинолина, 7 *г* которого при окислении HNO_2 дают 4,2 *г* **IV**, т. пл. 132—133° (из лигр.), а при восстановлении Zn-HCl образуют *п*-броманилин. Аналогично из **IV** через бромгидрат 4-(2',4'-дибромфенилгидразо)-хинолина получают **V**, т. пл. 158—160°. При восстановлении промежуточного гидразопроизводного образуется 2,4-диброманилин.

Л. Яновская

36216. О гофмановском расщеплении бициклических оснований, содержащих азот на границе колец. II. Расщепление оксиметилата 7-метил-1-азабицикло-(1,2,2)-гептана. Лукеш, Штроуф, Ферлес (O methylačním štěpení bicyklických zásad s dusíkem na rozhraní kruhů. II. Štěpeni methohydroxydu 7-methyl-1-aza-bicklo-(1,2,2)-heptanu. Lukeš Rudolf, Štrouf Oldřich, Ferles Miloslav), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 923—926 (чешск.)

При термич. расщеплении гидрата окиси четвертичного основания 7-метил-1-азабицикло-(1,2,2)-гептана (**I**) образуется исключительно 1-метил-4-винилпиперидин (II). Взаимодействием 4-ацетилпиридина с CH_3Br в спирте при $\sim$20° получают бромметилат 4-ацетилпиридина (III), т. пл. 183—184° (сп.). Выход зависит от продолжительности р-ции (1 день 60,6%; 2 дня 87,8%; 3 дня 96,6%; 4 дня 96,9%). Восстановлением **III** H_2 над Pt (из PtO_2) в CH_3OH ($\sim$20°, $\sim$760 *мм*) получают бромгидрат 1-метил-4-(α-оксиэтил)-пиперидина, выход $\sim$ 100%, т. пл. 144—145° (сп.); основание (**IV**), т. кип. 111—112°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4736, d_4^{20} 0,9559: пикрат, т. пл. 117,5—178° (сп.). Р-р 6,9 *г* **IV** в 35 *мл* азеотропной HBr (к-ты) насыщают (100°, 8 час.) HBr (газом), затем в вакууме отгоняют HBr (к-ту), остаток подщелачивают при 0° р-ром K_2CO_3, продукт извлекают эфиром, эфирный экстракт разбавляют C_6H_6 и высушивают отгонкой части C_6H_6, оставшийся р-р кипятят 1 час, получают бромметилат I (**Ia**), выход 70,5%, т. пл. 304—305°; пикрат, т. пл. 333—335° (разл.; вода). Водн. р-р **Ia** встряхивают с суспензией свежеприготовленной Ag_2O; к фильтрату прибавляют небольшое кол-во водн. р-ра $Ba(OH)_2$ и перегоняют при 340° (баня) досуха. К остатку прибавляют воду и снова перегоняют досуха. Эту операцию повторяют до исчезновения щелочности в перегоняемой жидкости. Дистиллят нейтрализуют разб. HCl, часть р-ра гидрируют над Pt (из PtO_2) и выделяют 1-метил-4-этилпиперидин (**V**) в виде пикрата с т. пл. 185,5—186° (сп.), а также **II**, выход 50%, т. кип. 146—146,5°/743 *мм* $n^{20}D$ 1,4548, d_4^{20} 0,8365. ИК-спектр (1640 и 910 $см^{-1}$) подтверждает присутствие винильной группы. Пикрат **II**, т. пл. 145,5—146° (из воды), идентичен с описанным ранее (РЖХим, 1956, 58059). Для сравнения пикрат **V** получают из хлоргидрата 4-этилпиперидина и параформальдегида (180—200°, 7 час. с последующей очисткой неочищ. основания *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$), гидрированием 4-этилпиридина CH_3OH над скелетным Ni (140—185°, 6 час., 145 *ат*) и последующей очисткой *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 47964.

Jaromir Plešek

36217. О фунгицидных высокомолекулярных соединениях из ряда азотистых гетероциклов. 2-*п*-алкоксипиридины и их четвертичные аммониевые соли. Фюрст, Глух (Über fungizide höhermolekulare Verbindungen von Stickstoffheterocyclen 2*n*-Alkyloxypyridine und ihre quartären Ammoniumsalze. Fürst Hans, Gluch Reiner.), Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden, 1957, 6, № 5, 843—850 (нем.); Chem. Techn., 1958, 10, № 3, 145—150 (нем.)

Взаимодействием 2-хлорпиридина (I) с Na-алкоголятами синтезированы соединения ф-лы ROR' (II), где R — пиридин-2 и R' — алифатич. радикал. Смесь 0,6 моля спирта и 0,2 *г-атома* Na нагревают в вакууме при 100° (т-ра бани) до растворения ($\sim$3 часа), прибавляют к горячему р-ру 0,2 моля I, нагревают 1 час и перегоняют в вакууме; из дистиллята дробной перегонкой получают II. Описаны следующие II (указаны R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*): CH_3 (IIa), 82, 141—143/760; *н*-C_4H_9, 76,6, 80—82/10; *н*-C_8H_{17} (IIб), 84, 144—145/16, $n^{20}D$ 1,4826; *н*-C_9H_{19} (**IIв**), 93,5, 156—157/10; *н*-$C_{10}H_{21}$, 94, 178—182/13; *н*-$C_{12}H_{25}$ (**IIг**), 89,2, 194—195/12; *н*-$C_{16}H_{33}$, 61,7, 245—250/14. Смесь 0,1 моля **IIa**, 0,1 моля 4-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ (**III**) и 100 *мл* толуола кипятят 5 час., получают метилтозилат **IIa** (IV), выход 84%, т. пл. 128—130° (из диоксана). При аналогичной р-ции **III** с другими **II** имеет место обмен алкильными радикалами и во всех случаях, независимо от строения исходного **II**, получают **IV** с выходом 42—53%. При нагревании оснований с эквимолекулярным кол-вом $(CH_3)_2SO_4$ на водяной бане получены в виде некристаллизующегося масла метилметосульфаты **IIб** (**V**) и **IIг** (**VI**), выход $\sim$100%. Строение **II** подтверждено спектрографич. и полярографич. измерениями; приведены УФ-спектры IIг, 1-додецилпиридона-2 и ИК-спектры **IIв**, 1-метилпиридона-2. Р-ры **V** и **VI** обладают бактерицидным действием по отношению к *Staphylococcus aureus* в разведениях соответственно 1 : 35 600 и 1 : 284 800 и по отношению к *Bact. coli* — в разведениях 1 : 3200 и 1 : 6400. См. также РЖХим, 1956, 40169.

А. Травин

36218. Получение 3-пиколиламинов. Шветлик, Фюрст (Darstellung von 3-Picolyl-aminen. Schwetlick Klaus, Fürst Hans), Chem. Technik, 1957, 9, № 10, 596—597 (нем.)

В связи с синтезом гетероциклич. соединений, обладающих бактерицидными и фунгицидными свойствами, получены соединения общей ф-лы RCH_2NH-C_nH_{2n+1} (I), где R = пиридил-3, n = 4—18. Для синтеза применялись следующие методы: 1) гидрирование молярных кол-в пиридинальдегида-3 (II) и алкиламина (III) в спирте над скелетным Ni при $\sim$20° и атмосферном давлении, выход I $\sim$90%; 2) восстановление смеси молярных кол-в **II** и **III** действием 98%-ной HCOOH при 100° с последующим гидролизом в кислой среде, выход $\sim$80%; 3) восстановление N-алкиламидов никотиновой к-ты действием $LiAlH_4$ в абс. эфире, выход $\sim$ 50%; 4) конденсация 3-хлорметилпиридина или его хлоргидрата с избытком III при 100°, выход $\sim$80%; 5) конденсация 3-бромметилпиридина с **III** в эфирном р-ре, выход 7—15% на исходный β-пиколин; 6) гидрирование смеси 3-аминометилпиридина (**IV**) или 3-цианпиридина с алифатич. альдегидом над скелетным Ni; 7) конденсация IV с галоидалкилом. Выделение и очистка I производились путем разгонки в вакууме. При $n \leqslant 10$ I ($\sim$20°) жидкости, при $n > 10$ — твердые в-ва. Все I быстро образуют на воздухе карбонаты.

Г. Браз

36219. 6-метил-3,5-дийод-2-пиридон-N-уксусная кислота. Боярская-Далиг, Свирская (O kwasie 6-metylo-3,5-dwujodo-2-pirydono-*n*-octowyh. Bojarska-Dahlig Halina, Świrska Alicja), Acta polon. pharmac., 1957, 15, № 4, 267—273 (польск.)

Разработан метод синтеза 6-метил-3,5-дийод-2-пиридон-N-уксусной к-ты (I). I и ее соль с $(HOCH_2CH_2)_2NH$

(Ia) могут применяться в рентгенодиагностике. LD_{minim} для белых мышей составляет для I 0,4 *г/кг* и для Ia 1 *г/кг* соответственно. Как следует из сравнения токсичности I и ее аналога без CH_3-группы в положении 6 введение CH_3-группы в положения 2 или 6 пиридинового кольца увеличивает физиологич. активность в-ва. К р-ру 0,05 моля 6-метил-2-оксипиридина в 100 *мл* воды + 14,5 *г* кристаллич. Na_2CO_3 добавляют за 10 мин. при 100° 0,205 моля J_2 в р-ре 26 *г* KJ в 50 *мл* воды, выдерживают 1 час при 100°, насыщают SO_2, оставляют на 10—20 час., получают 6-метил-3,5-дийод-2-оксипиридин (II), выход 99,8%, т. пл. 240—245° (разл.; из сп.). К р-ру 0,01 моля 6-метил-2-аминопиридина в 20 *мл* лед. CH_3COOH добавляют при 80° р-р 0,2 моля ClJ в 10 *мл* лед. CH_3COOH, кипятят 4 часа, при 0° добавляют 20 *мл* $(CH_2Cl)_2$, оставляют при 0° на 20 час., получают 6-метил-3,5-дийод-2-аминопиридин (III), выход 37%, т. пл. 145—146° (из лед. CH_3COOH, затем из разб. сп.); из смеси этилацетата с C_5H_5N III кристаллизуется с 1 молем C_5H_5N, т. пл. 216—217°. При диазотировании 0,01 моля III (4—5°, 20 *мл* 20%-ной H_2SO_4 + 1 *г* $NaNO_2$ в 4 *мл* воды) с последующим добавлением 30 *мл* кипящей воды и нагреванием до 100° получают II, выход 51,2%. К р-ру 0,04 моля II в 96 *мл* 5%-ного NaOH добавляют при 50° 0,08 моля $ClCH_2COOH$, выдерживают 10 час. при 100°, добавляя по мере выпадения осадка небольшими порциями 5%-ный NaOH (всего 48 *мл*), подкисляют конц. HCl. Из осадка (суспендированием в воде и обработкой $NaHCO_3$) выделяют 39,6% исходного II и I, выход 43,5%, т. пл. 223—224° (из сп.). Р-р 0,02 моля Na в 100 *мл* абс. спирта и 100 *мл* абс. C_6H_6, 0,02 моля II, 0,025 моля $ClCH_2COOC_2H_5$ кипятят 15 час., отгоняют р-рители, к остатку добавляют 50 *мл* 5%-ного NaOH, нагревают до 40°, получают этиловый эфир I, выход 63,8%, т. пл. 205—205,5° (из C_5H_5N-воды, 1 : 1), который при омылении 25%-ным KOH дает I, выход 64,1%. Из 0,001 моля I в 200 *мл* кипящего спирта и 0,01 моля $(HOC_2H_4)_2NH$ получают Ia, выход 80,5%, т. пл. 182—183°.

Т. Амбруш

36220. **Действие *n*-толуолсульфохлорида на N-окись пиридина. II. Реакция N-окиси пиридина с 2-, 3- и 4-пиридил-*n*-толуолсульфонатами. Виллирс, Хертог** (The action of *p*-tolyenesulphonyl chloride on pyridine-*n*-oxide (II). The reaction of pyridine-N-oxide with 2-, 3- and 4-pyridyl *p*-toluenesulphonate. Villiers P. A. de, Hertog H. J. Den), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 7, 647—656 (англ.)

Изучалась р-ция 2-(I), 3-(II) и 4-(III)-пиридил-*n*-толуолсульфонатов с N-окисью пиридина (IV). При взаимодействии I с IV получены N-(2′-пиридил)-пиридон-2 (V), N-(4′-пиридил)-пиридон-2 (VI) и 2,3′-дипиридиловый эфир (VII). Р-ция III с IV приводит к N-(4′-пиридил)-пиридону-4 (VIII). При действии IV на II оба в-ва возвращены неизмененными. При взаимодействии I с N-окисью 3-бромпиридина (IX) получен N-[2′-(3′-бромпиридил)]-пиридон-2 (X). Строение продуктов р-ции подтверждено встречными синтезами и УФ-спектрами. Р-р 16 *г* IV в 60 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют к 42 *г* I в 60 *мл* C_6H_6, отгоняют 80 *мл* C_6H_6, нагревают (с отгонкой остатка C_6H_6) 4,5 часа до 150° и 1 час при 155—165°, подщелачивают конц. р-ром Na_2CO_3, извлекают $CHCl_3$ и фракционируют. Из фракции с т. кип. 95—115°/0,1 *мм* (6 *г*) получают VII, т. пл. 30—32° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 162—164° (из воды); комплекс с $HgCl_2$, т. пл. 153—155° (из воды). Из фракции с т. кип. 115—125°/0,1 *мм* (10 *г*) получают V, т. пл. 52—54° (из петр. эф.). Из фракции с т. кип. 125—135°/0,1 *мм* (9 *г*) получают VI, т. пл. 158—160° (из бзл.); пикрат, т. пл. 175—176° (из водн. сп.); комплекс с $HgCl_2$, т. пл. 240—244° (из водн. сп.). Аналогично при р-ции 5,8 *г* IV с 15 *г* III из фракции с т. кип. 150—180°/0,5 *мм* (3,5 *г*) получают VIII, т. пл. 177—179° (из бзл.); пикрат, т. пл. 196—198°. При р-ции 13,5 *г* IX с 19,5 *г* I в тех же условиях из фракции с т. кип. 160—190°/0,3 *мм* (12,6 *г*) получают X, т. пл. 173—175° (из воды). Смесь 5,4 *г* Na-соли 4-оксипиридина, 8,4 *г* 2-бромпиридина и 0,2 *г* Cu-порошка нагревают 5,5 часа при 210—220° и 10 мин. при 250—260°; получают 4,8 *г* N-(2′-пиридил)-пиридона-4 (XI), т. пл. 164—165° (из бзл.); пикрат, т. пл. 185—186° (из воды); комплекс с $HgCl_2$, т. пл. 183—184° (из воды). При нагревании 15 *г* I в 5 *мл* C_6H_6 (6 час., 190—200°) из фракции с т. кип. 95—140°/0,3 *мм* (0,1 *г*) получают 2,2′-дипиридиловый эфир (XII), т. пл. 49—50° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 124—125° (из воды); комплекс с $HgCl_2$, т. пл. 175—177° (из воды). XII синтезирован также из Ag-соли 2-оксипиридина и 2-йодпиридина. Аналогично из Ag-соли 3-оксипиридина и 2-йодпиридина получен VII. При нагревании VI, XI и X с р-ром NaOH получены соответственно 4-аминопиридин, 2-аминопиридин и 2-амино-3-бромпиридин, т. пл. 65—66°; пикрат, т. пл. 226—230°. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 66137.

Л. Яхонтов

36221. **Получение пиридальацетонов и влияние индуктивного эффекта азота на дегидратацию промежуточно образующихся альдолей. Марвел, Стилл** (Preparation of the pyridalacetones and the inductive effect of nitrogen on the dehydration of the intermediate aldols. Marvel C. S., Stille J. K.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1451—1457 (англ.)

При конденсации пиридинальдегида-2 (I) с $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (II) по видоизмененному методу Кнёвенагеля получен $RCH(OH)CH(COCH_3)COOC_2H_5$ (III R — пиридил-2) (IIIa). Последний устойчив в чистом состоянии и в сухом виде, но в р-ре или при наличии примесей отщепляет воду при ~20°, образуя $RCH{=}C(CH_3CO)COOC_2H_5$ (IV, R — пиридил-2) (IVa). Дегидратация катализируется основаниями, так как гидролиз и декарбоксилирование смеси IIIa и IVa в кислой среде приводят к смеси $RCH(OH)CH_2COCH_3$ (V, R — пиридил-2) (Va) и *транс*-$RCH{=}CHCOCH_3$ (VI, R — пиридил-2) (VIa). В аналогичных условиях из пиридинальдегида-3 (VII) получают III, IV, V и VI, где R — пиридил-3 (IIIб, IVб, Vб, VIб), но дегидратация IIIб и Vб протекает легче, судя по тому, что выход Vб из IIIб значительно меньше выхода Va из IIIa. Из пиридинальдегида-4 (VIII) и II не удалось получить III (R — пиридил-4) (IIIв) и в данном случае был выделен только IV (R — пиридил-4) (IVв). По-видимому, IIIв дегидратируется очень легко. Склонность к дегидратации отмечается также у продуктов р-ции I, VII и VIII с ацетоном (IX). Из I при этом получен исключительно Va, из VII — смесь Vб и VIб, из VIII — только VI (R — пиридил-4) (VIв). Различие в поведении I, VII и VIII, по-видимому, вызвано влиянием индуктивного эффекта азота пиридинового кольца, который затрудняет дегидратацию и сказывается тем сильнее, чем меньше расстояние N ... CH(OH). К 0,5 моля I в 125 *мл* безводн. эфира приливают 0,5 моля II в 125 *мл* эфира, охлаждают до —20°, прибавляют несколько капель эфирного р-ра пиперидина и оставляют на 24 часа при —20°. Выделившиеся кристаллы IIIa, т. пл. 54—54,5° (из абс. эф.), выдерживают 24 часа при ~20°/0,05 *мм* и получают IVa, выход 86,1% (неочищ.), т. пл. 115—116° (из циклогексана). К 284 *г* неочищ. IVa, содержащего примесь IIIa, приливают 1,2 *л* 2 н. HCl, кипятят 30 час., нейтрализуют и извлекают $CHCl_3$, при разгонке которого получают фракцию 62,5—63°/0,055 *мм*, выход 41,6%, состоящую из VIa с примесью 13% Va (VIг), и Va, выход 12,1%, т. кип. 78—83°/0,05 *мм*, т. пл. 75,5—76° (из эф.). Для очистки 20 *г* VIг нагревают ~ 12 час. при ~100° с 0,034 моля фталевого

ангидрида, нейтрализуют р-ром KOH и извлекают **VIIa** $CHCl_3$, выход 9 *г*, т. кип. 59—59,5°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,5785. К смеси 0,3 моля **I**, 0,822 моля **IX** и 30 *мл* воды при —20° прибавляют за 10 мин. 25 *мл* 10%-ного р-ра NoOH, через 30 мин. нейтрализуют HCl (к-той) и извлекают **Va** $CHCl_3$, выход 41,2%. Получить **Va** из **IX** при т-ре $\geqslant 0°$ не удается. К 0,5 моля **VII** и 0,5 моля **II**, охладж. до —5°, приливают 0,5 *мл* пиперидина в 1 *г* спирта, оставляют на 24 часа при 0°, выдерживают при ~20°/0,05 *мм* для удаления непрореагировавших исходных, кипятят 12 час. с 360 *мл* 2 н. HCl, нейтрализуют р-ром NaOH и из маслянистого слоя выделяют 3-метил-5-(пиридил-3′)-Δ^2 (или Δ^5)-циклогексенон (**X**), выход 41%, т. кип. 111°/0,01 *мм*, $n^{25}D$ 1,5632. Образование **X** в указанных условиях, по-видимому, объясняется присоединением **II** к **IV** по Михаэлю. При р-ции **VII** с **II** в условиях, приведенных выше для **I**, получают **IIIб**, т. пл. 74° (из эф.). Неочищ. **IIIб** при стоянии превращается в **IVб**, т. кип. 93°/0,07 *мм*, $n^{25}D$ 1,5442. Неочищ. **IIIб** выдерживают 24 часа при ~20°/0,03 *мм*, полученную жидкость (выход 68,6%) кипятят 25 час. с 600 *мл* 2 н. HCl, нейтрализуют и из водн. р-ра извлекают $CHCl_3$ **VIб**, выход 12%, т. кип. 69,5—70°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,5855. **VIб** получается из **VII** и **IX** как указано выше для **VIa** с выходом 28% наряду с **Vб**, т. кип. 93°/0,05 *мм*; при прибавлении **VII** к щел. р-ру **IX** образуются **Vб** и **VIб** с выходом 14% каждый. Из остатка после разгонки **VIб** (из **VII** и **IX**) извлекают $CHCl_3$ ди-(пиридаль-3,3′)-ацетон (**XI**), выход 1,4%, т. пл. 144° (из технич. C_7H_{16}). **IVв** синтезирован аналогично **IVa—б**, выход (из 3,5 моля **VIII**) 365 *г*, т. кип. 113°/0,03 *мм*, $n^{25}D$ 1,5415. Для получения **VIв** кристаллы, первоначально образующиеся в результате р-ции **VIII** с **II**, оставляют на несколько дней при ~20°, выдерживают 48 час. при 0,05 *мм*, образовавшееся масло нагревают с 1,2 *л* 2 н. HCl (80°, 24 часа), кипятят 12 час. и нейтрализуют, выход **VIв** 3%, т. кип. 86—87°/0,05 *мм*, т. пл. 40°. Из **VIII** и **IX** в условиях, указанных выше для **I**, **VIв** получен с выходом 28%. В отличие от **VIa** (пиридаль-2)-пинаколон (**XII**) удается получить в обычных условиях: к р-ру 11 *г* NaOH в 100 *мл* воды, охлажд. до 10°, медленно прибавляют 0,5 моля **II**, затем 0,25 моля пинаколона, перемешивают 4 часа при ~20°, отделяют маслянистый слой и разгоняют, выход **XII** 43%, т. кип. 92°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5412. Приведены частоты в ИК-спектрах **IIIa—б, IVa—в, Va, VIa—в, XI—XII** и кривые УФ-спектров **VIa—в.**

Г. Браз

36222. Реакция эфиров пиридинкарбоновых кислот с натрийборгидридом. Бигот, Бур, Сиксма (Reaction of pyridine carboxylic esters with sodium borohydride. Bigot J. A., Boer Th. J. de, Sixma F. L. J.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 11, 996—998 (англ.)

При действии $NaBH_4$ на этиловый эфир изоникотиновой к-ты (**I**) образуется комплексное соединение (КС) **I** · BH_3. Метиловый эфир никотиновой к-ты (**II**) такого КС не дает. Действием избытка $NaBH_4$ на **I** и **II** получены соответственно 4- и 3-пиридилметанолы (**III** и **IV**). К 26 ммолям $NaBH_4$ в 30 *мл* $CH_3OCH_2CH_2$-$OCH_2CH_2OCH_3$ (**V**) прибавляют 40 ммолей **I**, присыпают за 30 мин. 9 ммолей $AlCl_3$ и через 30 мин. выливают в смесь 5 *мл* конц. HCl с 50 *г* льда, выход **I** · BH_3 84%, т. пл. 77—78° (из сп.). Спирт. р-р **I** · BH_3 выделяет H_2: после нескольких дней стояния (~20°) при разгонке р-ра получены $B(OC_2H_5)_3$ и **I**. Аналогично, но без прибавления $AlCl_3$, получены эквимолекулярные КС α- и γ-пиколина с BH_3, т. пл. 40 и 72—73° соответственно. К р-ру 115 ммолей $NaBH_4$ в 100 *мл* **V** прибавляют 76 ммолей **I**, затем присыпают за 30 мин. 105 ммолей $AlCl_3$, перемешивают 1 час при ~20°, нагревают 1 час при ~100°, разлагают прибавлением 30 *мл* конц. HCl, фильтруют при pH 9, осадок промывают CH_3OH и из объединенных фильтратов выделяют **III** в виде пикрата, выход 43%. К р-ру 80 ммолей $NaBH_4$ в 90 *мл* **V** прибавляют 51 ммоль **II**, присыпают за 30 мин. 45 ммолей $AlCl_3$, через 30 мин. приливают конц. HCl, удаляют **V** в вакууме, подщелачивают и извлекают эфиром **IV**, выход в виде пикрата 8%, т. пл. 155—158°.

Г. Браз

36223. Некоторые эфиры никотинилового спирта. Сообщение II. Белломонте, Кало, Кардини (Alcuni esteri dell'alcool nicotinilico. Nota II. Bellomonte G., Calo A., Cardini C.), Farmaco. Ed. scient., 1957, 12, № 9, 722—724 (итал.; рез. англ.)

Нагреванием 3-пиридилметанола (**I**) с хлорангидридами ароматич. к-т в органич. р-рителях синтезированы для фармакологич. испытаний эфиры **I** (указаны т. пл. в °С соответствующих эфиров и их пикратов): *n*-нитробензоат, 140—142 (из воды), 186; *n*-хлорбензоат, 50—52° (из лигр.), 210 (из CH_3OH); *n*-оксибензоат, 186 (из бзл.), 216; *o*-оксибензоат —, 185 (из сп.); терефталат, 131—132 (из бзл.-лигр.), —. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 78152.

Д. Витковский

36224. О применении гидразида циануксусной кислоты для получения азотистых гетероциклов. I. Простой синтез N-амино-α-пиридонов. Рид, Мейер (Über die Verwendung von Cyanacethydrazid zur Darstellung von Stickstoffheterocyclen. I. Eine einfache Synthese von N-Amino-α-pyridonen. Ried Walter, Meyer Artur), Chem. Ber., 1957, 90, № 12, 2841—2848 (нем.)

1,3-дикетоны образуют с $CNCH_2CONHNH_2$ (**I**) в кислой среде производные пиразола (**II**), а в присутствии оснований как катализаторов — N-амино-2R-4-R′-5-R″-пиридоны-6 (**III**), где R″ = CN (**IV**). К р-ру 0,04 моля **I** в 20 *мл* разб. HCl при охлаждении водой прибавляют смесь 0,04 моля ацетилацетона (**V**) с 5 *мл* спирта. Вскоре выделяется 5 *г* (здесь и далее указан выход неочищ. в-ва) 1-цианацетил-3,5-диметил-**II** (**IIa**), т. пл. 118—121° (из CCl_4). **IIa** при кипячении со спиртом (5 мин.) дает 3,5-диметил-**II** (**IIб**), который осаждают в виде пикрата, т. пл. 165° (из воды). Сплавление 4 *г* **V** и 4 *г* **I** (1 час при 170°) приводит непосредственно к **IIб**, выход 3,5 *г*, т. пл. 106—107° (из воды). К 0,5 моля **I** в 175 *мл* горячего спирта прибавляют 0,5 моля **V** и 5 *мл* диэтиламина (либо пиперидин, $NaNH_2$ или C_2H_5ONa) и после того как наступившая р-ция прекратится кипятят еще 10 мин. По охлаждении выделяется **IV** (R = R′ = CH_3) (**IVa**), выход 81%, т. пл. 174° (из сп.). К 59 *мл* р-ра NaOCl (полученного пропусканием Cl_2 в 100 *мл* 2 н. NaOH до привеса 6 *г*) при охлаждении льдом прибавляют 11,2 *мл* 25%-ного NH_4OH, 60 *мл* воды и 0,2 *г* желатины, через 1 час (0°) прибавляют 0,05 моля 2,4-диметил-5-цианпиридона-6 (5-цианпиридон-6 **VI**) и конц. р-р 2 *г* NaOH, перемешивают 1 час при охлаждении, выдерживают 24 часа в рефрижераторе и получают 2,3 *г* **IVa.** Для доказательства строения р-р **IVa** в лед. CH_3COOH (**VII**) обрабатывают р-ром $NaNO_2$. При этом выделяется N_2O и образуется 2,4-диметил-**VI**, т. пл. 286° (из **VII**). 5 ммолей **IVa** растворяют в **VII**, прибавляют спирт. р-р 5 ммолей *n*-$NO_2C_6H_4CHO$ и затем разб. HCl до выделения *n*-нитробензлиденового производного **IVa** (**IVб**), т. пл. 258° (из **VII**). **IVб** получают также конденсацией *n*-NO_2-$C_6H_4CH{=}NNHCOCH_2CN$ с **V** в присутствии диэтиламина. 1,3 *г* **IVa** дает с $(CH_3CO)_2O$ при нагревании 1,75 *г* ацетильного производного **IVa** (**IVв**), т. пл. 208—209° (из воды). **IVв** образуется также при кипячении ацетил-**I** с **V** в присутствии диэтиламина. 40 *г* **IVa** нагревают 5 час. с 100 *мл* конц. H_2SO_4 на водяной бане, выливают на лед, нейтрализуют NH_4OH и получают 41,1 *г* **III** (R = R′ = CH_3, R″ = $CONH_2$) (**IIIa**),

т. пл. 215° (из воды). 0,9 *г* **IIIa** растворяют в 5 *мл* конц. H_2SO_4, прибавляют р-р $NaNO_2$, нагревают на водяной бане и осаждают водой III (R = R' = CH_3, R'' = COOH), т. пл. 249° (разл.). 20 *г* **IVa нагревают 3 часа** с 30 *мл* 90%-ной H_2SO_4 на воздушной бане, выливают в ледяную воду, нейтрализуют и получают 8,9 *г* III (R = R' = CH_3, R'' = H) (**IIIб**), т. пл. 89—90° (из сп.). При кипячении 5 *г* **IIIa** с 20 *мл* конц. HCl (3 часа) образуется хлоргидрат **IIIб**, из которого выделяют 2,9 *г* IIIб. 25 ммолей $(C_6H_5CO)_2CH_2$ и 25 ммолей I растворяют при нагревании в 30 *мл* спирта, прибавляют немного $NaNH_2$, выдерживают 3 дня в рефрижераторе и отделяют 3,1 *г* **IV** (R = R' = C_6H_5) (**IVг**), т. пл. 176,5—177° (из сп.). При действии $NaNO_2$ на р-р IVг в VII образуется 2,4-дифенил-VI, т. пл. 313—314° (из водн. CH_3COOH). Из 1,8 *г* **IVг** при нагревании с 15 *мл* конц. H_2SO_4 аналогично **IIIa** получен III (R = R' = C_6H_5, R'' = $CONH_2$) (**IIIв**), выход 1,1 *г*, т. пл. 221—222° (из воды), который действием $NaNO_2$ на р-р IIIв в H_2SO_4 превращен в III (R = R' = C_6H_5, R'' = COOH), т. пл. 252—253° (разл.; из **VII**). Из 0,4 моля $C_6H_5COCH_2COCH_3$ и 0,04 моля I в 20 *мл* спирта аналогично IVг синтезируют **IV** (R = C_6H_5, R' = CH_3) (IVд), выход 4,3 *г*, т. пл. 238—239,5° (из сп.). К фильтрату реакционного р-ра после отделения **IVд** прибавляют воду и выделяют 0,8 *г* **IV** (R = CH_3, R' = C_6H_5) (IVe), т. пл. 206—207° (из диоксана). Из **IVд** и **IVe** в VII действием $NaNO_2$ получены соответственно 2-фенил-4-метил-VI, т. пл. 304—306° (из водн. CH_3COOH), и 2-метил-4-фенил-VI, т. пл. 266°. Из 1 *г* **IVд** аналогично IIIa получены 0,55 *г* **III** (R = C_6H_5, R' = CH_3, R'' = $CONH_2$), т. пл. 196—197° (из воды). Из 0,02 моля I в 20 *мл* горячего спирта и 0,02 моля $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ в присутствии 0,02 моля $NaNH_2$ получают 3,2 *г* IV (R = OH, R' = CH_3) (**IVж**) в виде Na-соли, т. разл. 340° (из р-ра NaOH). **IVж**, т. пл. 196—202° (из CH_3OH, содержит 1 моль CH_3OH); бензилиденовое производное, т. пл. 220—222°. Конденсацией с RCHO синтезированы гидразоны из **IVa** (здесь и далее указано значение R и т. пл. в °C): фурил-2, 183—185 (разл.); *п*-$NO_2C_6H_4$, 258; *о*-HOC_6H_4, 230—233 (разл.); нафто-(3,4)-тиазолил-2, 274; из **IIIa** C_6H_5, 208—209; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 231—232; нафто-(3,4)-тиазолил-2, 284; из IIIб *п*-$NO_2C_6H_4$, 189—190; нафто-(3,4)-тиазолил-2, 230; из IVд *п*-$NO_2C_6H_4$, 174—175; из **IVe** *п*-$NO_2C_6H_4$, 194—195.

Г. Браз

36225. **Действие гидридов металлов на соли 1-[β-(индолил-3)-этил]-пиридиния. Элдерфилд, Фишер, Лаговская** (Action of metal hydrides on β-(3-indolyl) ethyl-1-pyridinium salts. Elderfield Robert C., Fischer Balthasar, Lagowski Jeanne M.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 11, 1376—1380 (англ.)

Для изучения хим. и фармакологич. свойств тетрациклич. β-карболинов (I) предпринята, попытка синтезировать их путем циклизации 1-[β-(индолил-3)-этил]-4-R-пиридинийбромидов (II) действием $LiAlH_4$ и $NaBH_4$ по аналогии с редуктивной циклизацией 2-[β-(индолил-3)-этил]-изохинолинийхлорида (РЖХим, 1956, 58170). Однако вместо ожидаемых I при этом образовались 1-[β-(индолил-3)-этил]-Δ^4-4-R-тетрагидропиридины (III), из которых при каталитич. гидрировании были получены 1-[β-(индолил-3)-этил]-4-R-пиперидины (IV). К горячему р-ру 87 *г* индолил-3-уксусной к-ты (V) в 200 *мл* абс. спирта, в котором суспендировано 25 *г* Na_2SO_4, прибавляют 5 *мл* насыщ. р-ра безводн. HCl в абс. спирте, оставляют на 24 часа при ~ 20° и выделяют этиловый эфир V (**Va**), выход 95%, т. кип. 164—166°/1 *мм*. К 2 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* абс. эфира прибавляют 4 *г* **Va** в 50 *мл* абс. эфира, кипятят 1,5 часа и получают триптофол (**VI**), выход 92%, т. пл. 57—58°. Смесь 75 *мл* абс. спирта, 1,7 *мл* пиридина и 4,06 *г* 3-(β-бромэтил)-индола (**VII**), полученного действием PBr_3 на **VI**, выдерживают 5 дней при ~20°, упаривают и получают **II** (R = H) (IIa), выход 48%, т. пл. 235—237° (разл.; из абс. сп.-абс. эф.). 3,5 *г* **IIa** прибавляют за 40 мин. к 1,75 *г* $LiAlH_4$ в 350 *мл* безводн. эфира, перемешивают 3,5 часа при ~20°, разлагают р-ром $NaHCO_3$, эфирный слой упаривают, остаток извлекают C_6H_{14} и из вытяжки выделяют III (R = H) (**IIIa**), выход 48%, т. пл. 152—153° (из C_6H_{14}). **IIIa** получают также действием 4,5 *г* $NaBH_4$ в 75 *мл* абс. CH_3OH на 1,5 *г* **IIa** в 50 *мл* абс. CH_3OH (~20°, 2 часа), выход 22%. 0,2 *г* **IIIa** в 50 *мл* абс. CH_3OH гидрируют при pH 7 над 99 *мг* Pt (из PtO_2) (~20°, атмосферное давление, 15 мин.), выход **IV** (R=H) (**IVa**) 52%, т. пл. 151—152° (из абс. эф.- C_6H_{14}), соль с *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$, т. пл. 181—182° (из абс. сп.-абс. эф.). Для доказательства строения **IVa** синтезируют встречным путем: к р-ру хлорангидрида **V** (**Vб**) (из 2 *г* **V**) в 50 *мл* безводн. этилацетата прибавляют при охлаждении 4 *мл* пиперидина в 25 *мл* этилацетата, выдерживают 4 [illegible] ~20°, выделенный из фильтрата в виде вязкого масла пиперидид **V** растворяют в безводн. эфире и восстанавливают 1,3 *г* $LiAlH_4$ (~20°, 5 час.), выход **IVa** 39%. Р-р 2,2 *г* **VII** и 1,8 *г* 4-стильбазола (**VIII**) в 30 *мл* абс. CH_3OH кипятят 15 мин., прибавляют эфир и отфильтровывают **II** (R = $CH{=}CHC_6H_5$) (**IIб**), выход 63%, т. пл. 231° (разл.; из сп.). К суспензии 2 *г* **IIб** в 200 *мл* абс. спирта постепенно прибавляют 6 *г* $NaBH_4$, перемешивают еще 2 часа при 20° и выделяют **III** (R = $CH{=}CHC_6H_5$) (**IIIб**), выход 80%, т. пл. 193° (из ацетона). Восстановление **IIб** действием $LiAlH_4$ приводит к нестойкому не кристаллизующемуся основанию. 325 *мг* **IIIб** гидрируют в 50 *мл* лед. CH_3COOH над 10 *мг* 5%-ного Pd/C (~20°, атмосферное давление, 12 мин.), выход **IV** (R = $CH_2CH_2C_6H_5$) (**IVб**) 97%, т. пл. 119° (из бзл.-лигр.); бромгидрат, т. пл. 219—221° (разл.; из абс. сп.). **IVб** образуется также при гидрировании **IIб** над Pd. Для доказательства строения **IVб** синтезирован конденсацией 1,5 *мл* 4-фенетилпиперидина в абс. этилацетате с **Vб** (из 2 *г* **V**) в присутствии N-этилморфолина с последующим восстановлением неочищ. 4-фенетилпиперидида **V** действием $LiAlH_4$ в смеси безводн. тетрагидрофурана с эфиром. К 2,24 *г* **VII** в 125 *мл* безводн. эфира прибавляют по каплям 1,5 *г* метилового эфира изоникотиновой к-ты (IX-к-та), оставляют на 4 дня при ~ 20 и выделяют из р-ра **II** (R = $COOCH_3$) (**IIв**), выход 67%, т. разл. 300—301° (разл.; из абс. CH_3OH-абс. эф.). При действии на **IIв** $NaBH_4$ в CH_3OH образовалось воскоподобное в-во, которое не удалось закристаллизовать и которое не давало кристаллич. солей. Р-р 2,2 *г* **VII** и 1,5 *г* этилового эфира **IX** в 40 *мл* абс. CH_3OH оставляют на 48 час. при ~20°, выход **II** (R = $COOC_2H_5$) (**IIг**) 61%, т. пл. 202—203° (разл.; из сп.). 0,8 *г* **IIг** при восстановлении 2 *г* $NaBH_4$ в спирте (20 час.) дали воскообразный **III** (R = $COOC_2H_5$) (**IIIв**), превращенный в пикрат, т. пл. 168—171° (из сп.). Гидрирование 350 *мг* неочищ. **IIIв** в 70 *мл* спирта над 20 *мг* Pt (из PtO_2) (~20°, атмосферное давление, 3 часа) привело к образованию маслянистого **IV** (R = $COOC_2H_5$) (**IVв**), который был переведен в пикрат, выход 130 *мг*, т. пл. 185—187° (из сп.). Бромгидрат **IVв** получен из пикрата с выходом 25%, т. пл. 155—157° (из ацетона-эф.), темнеет на воздухе. **IVв** образуется также при гидрировании **IIг** над Pt (из PtO_2). Восстановление **IIг** действием $LiAlH_4$ приводит к нестойкому основанию, которое не удается прогидрировать. Из 10,6 *г* **VII** (в 100 *мл* абс. CH_3OH и 75 *мл* безводн. эф.) и 7,1 *г* метилового эфира никотиновой к-ты (**X** к-та) (~20°, 3 дня) получают 3-карбометокси-**IIa** (**IIд**), выход 21%, т. разл. 218—220° (из абс. CH_3OH). Аналогично из **VII** и **X** в абс. спирте (4 дня) синтезируют

3-карбокси-IIа (IIе), выход 42%, т. пл. 269—270° (разл.; из сп.), из VII и 6-метил-X получают 5-карбокси-2-метил-IIа (IIж), выход 61%, т. разл. 274—275° (из сп.). При восстановлении IIд и IIж действием $NaBH_4$ образуются не поддающиеся обработке смолы. 1,83 *г* VIII гидрируют в 100 *мл* спирта (~20°, атмосферное давление, 12 час.) над 0,1 *г* 5%-ного Pd/C или над Pt (из PtO_2) и получают 4-(β-фенетил)-пиридин, выход колич., т. пл. 69—70° (из бзл.-лигр.): пикрат, т. пл. 162—163°. Гидрирование VIII в тех же условиях, но в лед. CH_3COOH над 5%-ным Pd/C (6 час.) приводит к образованию 4-фенетилпиперидина, выделенного в виде бензолсульфонильного производного, т. пл. 130° (из сп.). Гидрированием VIII (9 час.) в спирте над Pt (из PtO_2) в присутствии избытка безводн. HCl получают 4-(β-циклогексилэтил)-пиперидин, т. пл. 33—35°; 3,5-динитробензоильное производное, т. пл. 154° (из сп.); бензолсульфонильное производное, т. пл. 120° (из сп.). Приведены положения полос в УФ-спектрах ($\lambda_{макс}$ и lg ε) **IIа**, **IIе — ж**, **IIIа** и частоты в ИК-спектрах **IIб**, **IIIб**. Г. Браз

36226. Каталитическая конденсация ацетилена с ароматическими аминами. XXVI. Каталитическая конденсация сжатого ацетилена с ароматическими аминами в паровой фазе. Козлов Н. С., Чумаков С. Я., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2861—2864

Применение сжатого CH≡CH при его каталитич. конденсации с ароматич. аминами значительно повышает выход хинолиновых оснований (I) и индола (II). 25 *г* анилина (III) пропускают со скоростью 10 капель в 1 мин. над 40 *г* нагретой до 300—310° активной Al_2O_3 (объем 50 *мл*) при давлении CH≡CH 10—12 *ат*; выход I (хинальдин с примесью лепидина) на вступивший в р-цию III 32,8%, выход II 10%. Одновременно образуется C_6H_6. В аналогичных условиях выход I из *п*-толуидина (IV) составляет 20,4%. Из III в присутствии 2—3 *г* CuCl на пемзе (вес катализатора 20—25 *г*, объем 50 *мл*) при 250—260° и 10—12 *ат* давления CH≡CH выход I 33%, II 7,2%. CuCl превращается при р-ции в ацетиленид Cu. При применении $(CH_3COO)_2Zn$ на пемзе (230—240°, 10—12 *ат*) выход I из IV, *м*-толуидина или III 31,4—32,6%, II не образуется совершенно. Сообщение XXV см. РЖХим, 1956, 54462. Г. Браз

36227. Каталитическая конденсация ацетилена с ароматическими аминами. XXVII. Каталитический синтез производных 3-фенилбензо-[f]-хинолина. Козлов Н. С., Козьминых О. К., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1628—1631

Исходя из 2-нафтиламина (I), ацетилена (II) и C_6H_5CHO (III), *п*-$CH_3OC_6H_4CHO$ (IV), *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$-CHO, пиперональ, *о*-OHC_6H_4CHO или *м*-$NO_2C_6H_4CHO$ синтезированы улучшенным, в сравнении с ранее описанным, методом (РЖХим, 1954, 48072) 3-фенил-(V), 3-(4-метоксифенил)-(VI), 3-(4-диметиламинофенил)-(VII), 3-пиперонил-(VIII), 3-(2-оксифенил)-(IX) и 3-(3-нитрофенил)-(X)-бензо-[f]-хинолины. Р-р Шиффова основания (ШО), полученного из 15 *г* I и 11,1 *г* III, в 50 *мл* толуола смешивают с 8,5 *г* анилина и 4 *г* $HgCl_2$, насыщают II и отделяют V, выход 61,3%, т. пл. 188° (из толуола); пикрат, т. пл. 250°. Смесь толуольного р-ра ШО из 15 *г* I и 14,2 *г* IV с 10 *г* анилина и 5 *г* $HgCl_2$ насыщают II, продукт нагревают с 10%-ной водно-спирт. HCl и осаждают NH_3 VI, выход 46,4%, т. пл. 192—192,5° (из ацетона). Аналогично получают [указаны выход в % и т. пл. в °C (из пиридина)]: **VII**, 82, 237—238; **VIII**, 57,3, 178,5—179; пикрат, т. пл. 253°; **IX**, 53,1, 218; **X**, 55,5, 182—183. Л. Щукина

36228. Каталитическая конденсация ацетилена с ароматическими аминами. XXVIII. Синтез окси- и диметиламинопроизводных 2-фенилхинолина. Козлов Н. С., Пинегина Л. Ю., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1965—1968

При р-ции первичных ароматич. аминов и ацетилена (I) с ароматич. оксиальдегидами в присутствии $HgCl_2$ образуются оксипроизводные 2-фенилхинолина (II). Аналогично ароматич. амины I и *п*-диметиламинобензальдегид (III) дают диметиламинопроизводные II. Методика проведения синтеза и выделения продуктов р-ции описана ранее (РЖХим, 1956, 54462). Таким образом получают (перечислены исходный альдегид, его кол-во в *г*, исходный амин, его кол-во в *г*, кол-во $HgCl_2$ в *г*, кол-во спирта, взятого как р-ритель, в *мл*, время пропускания I в часах, т. кип. фракции, из которой выделялся продукт р-ции, в °C/*мм*, полученное в-во, его выход в %, его т. пл. в °C, т. пл. пикрата в °C): 2-окси-3-метилбензальдегид (**IV**), 4, *п*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (**V**), 5, 2, 80, 15, 230—250/3, 2-(2′-окси-3′-метилфенил)-6-метилхинолин, 30, 5, 167—170, 162—163; **IV**, 4, *м*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 5, 2, 40, 15, 160—190/5, 2-(2′-окси-3′-метилфенил)-7-метилхинолин, 43, 5, 102—103, 203; 6-окси-3-метилбензальдегид (**VI**), 5, $C_6H_5NH_2$, 6, 5, 60, 19, 190—230/3, 2-(6′-окси-3′-метилфенил)-хинолин, 41, 6, 144—145, 211—212; **VI**, 7, **V**, 8,3, 5, 60, 17, 200—230/2, 2-(6′-окси-3′-метилфенил)-6-метилхинолин, 32, 5, 143, 210—211; **VI**, 7, *м*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 8,3, 5, 60, 17, 210—240/1, —, 43, 4, 174—175, 231—232; **VI**, 5, *м*-ксилидин, 6,5, 2, 50, 17, 200—230/2, 2-(6′-окси-3′-метилфенил)-6,8-диметилхинолин, 29, 5, 140—141, 209—210; **III**, 11, $C_6H_5NH_2$, 10, 5, 60, 18, 250—285/2, 2-(4′-диметиламинофенил)-хинолин, 31, 4, 172, 210—212; **III**, 9, *м*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 10, 5, 50, 18, 250—290/1, —, 17, 2, 184—186, 178—179; **III**, 9, **V**, 10, 5, 60, 17, 230—280/1, —, 12, 6, 175—176, т. разл. ~230°. Все полученные оксипроизводные II амфотерные в-ва с ясно выраженными основными и очень слабыми кислыми свойствами. Диметиламинопроизводные II можно использовать в качестве индикаторов; в кислых р-рах они дают ярко-красную окраску, при действии щелочи окраска исчезает и выпадает осадок; граница перехода окраски резко выражена. Г. Швехгеймер

36229. Продукты окисления 2,4-диоксихинолина и его производных. Стефанович, Прекайский, Михайлович (Производи добивени при оксидацији 2,4-диоксихинолина и његових деривата. Стефановић Ђорђе, Прекајски Петар, Михаиловић Михаило Љ.), Гласник Хем. друштва, 1956, 21, № 3, 157—163 (сербо-хорв.; рез. англ.)

2,4-диоксихинолин окисляется теплым р-ром $KMnO_4$ (содержащим или не содержащим KOH) в *о*-карбоксиоксаниловую к-ту (I), т. пл. 203—204° (разл.; из воды), а не в 2,4-диоксипиридиндикарбоновую-5,6 к-ту, как указывалось ранее (см. Meyer, Heimann, C. r. Acad. sci., 1936, 203, 264). I получается также при окислении в аналогичных условиях метилового эфира 2,4-диоксихинолинкарбоновой-3 к-ты (см. Koller, Ber., 1927, 60, 1108), чем подтверждается строение последнего. Д. Витковский

36230. Некоторые 4-алкиламинохинолины. Кембелл, Кавалла (Some 4-alkylaminoquinolines. Campbell Alfred, Cavalla S. D., Mrs), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4403—4404 (англ.)

Описан синтез замещ. хинолинов (I). 0,1 моля замещ. в ядре 4-хлор-I и 0,2 моля соответствующего амина кипятят 4 часа, растворяют в 25 *мл* CH_3OH, выливают в 2 н. NaOH и извлекают эфиром I. Получены I [указаны заместители, т. пл. в °C и конц-ия I в *μг/мл*, при которой полностью подавляется рост *M. tuberculosis* H37R_V (A)]: 2-CH_3, 4-*н*-C_4H_9NH, 6-CH_3O (нагревание при 140° 17 час.), 217—218 (из сп.-эф.), 20; 2-CH_3, 4-*н*-$C_6H_{13}NH$, 6-CH_3O, 134—135 (из ацетона), 2,5; 2-CH_3, 4-*н*-$C_7H_{15}NH$, 6-CH_3O, 132—133 (из ацетона),

1,25; 2-CH_3, 4-*н*-$C_{10}H_{21}NH$, 6-CH_3O, 158—160 (из сп.-эф.), 4; 2-CH_3, 4-*н*-$C_{16}H_{33}NH$, 6-CH_3O, 159—161 (из сп.-эф.), 5; 4-*н*-$C_7H_{15}NH$, 6-CH_3O, 208—210° (разл.; из сп.-эф.), 20; 4-*н*-$C_7H_{15}NH$, 6-Cl, 114—115 (из ацетона), 0,62. Р-р 10 *г* 7-хлор-4-гептиламино-I в 250 *мл* спирта и 38 *мл* 1 н. NaOH гидрируют над Pd/C и получают 4-гептиламино-I, выход 82%, т. пл. 107—108° (из сп.), A = 5. 5,4 *г* $C_6H_5NHNH_2$, 10,4 *г* 2-метил-4-хлор-6-метокси-I и 50 *мл* вазелинового масла нагревают 1 час при 200°, осадок отделяют, нагревают до кипения с 100 *мл* конц. HCl, постепенно прибавляют Zn-пыль до растворения осадка, подщелачивают NH_4OH и извлекают этилацетатом 2-метил-4-амино-6-метокси-I, выход 26%, т. пл. 207—208° (из ацетона), A = 20. Г. Браз

36231. Амиды, нитрилы и N-диэтилзамещенные амидины 2-(3′,4′-диалкилметилендиоксифенил)-хинолинкарбоновых-4 кислот. Лузинки, Цацас, Делаби (Amides, nitriles et amidines N-diéthylsubstituées dérivant des acides (dialcoylméthylènedioxy-3′,4′-phényl)-2 quinoléine carboxyliques-4. Lusinchi Xavier, Tsatsas Georges, Delaby Raymond), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1144—1148 (франц.)

2-[3′,4′-(R,R′-метилендиокси)- фенил]- хинолинкарбоновые-4 к-ты (I) через хлорангидриды (Ia) или метиловые эфиры (Iб) превращены в амиды (II) и затем действием $POCl_3$ в соответствующие нитрилы (III). Р-цией III с $(C_2H_5)_2NMgBr$ для фармакодинамич. исследований получены N,N-диэтиламидины I (IV). Синтезированы также амидин (V) и N,N-диэтиламидин (VI) 2-фенилхинолинкарбоновой-4 к-ты (VII). К 2 *г* I (R = R′ = CH_3) в 10 *мл* C_6H_6 прибавляют 0,7 *мл* пиридина и 0,52 *мл* $SOCl_2$, нагревают (80°, 1 час) и прибавляют к 20 *мл* 20%-ного NH_4OH; выход II (R = = R′ = CH_3) (IIa) 89%, т. пл. 195—196° (из водн. сп.). К 1 *г* Iб (R = R′ = CH_3) в 10 *мл* абс. CH_3OH прибавляют 10 *мл* насыщ. р-ра NH_3 в абс. CH_3OH и через 6 дней получают IIa, выход колич., т. пл. 185—186°, 195—196° или 201—202° (из водн. сп.). Из Ia синтезированы II (указаны R и R′, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, C_2H_5, 88, 167—168 (из сп.); C_2H_5, C_2H_5, 85, 178 (из водн. сп.); *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, 72, 155—156 (из водн. сп.); R + R′ = $(CH_2)_5$, 88, 202—204 (из водн. сп.). Для получения III к 1 молю II в 2,5-кратном объеме пиридина прибавляют 1 моль $POCl_3$, причем т-ра поднимается до 70—90°, и разлагают водой. Получены III (указаны R, R′, т. пл. в °C): CH_3, CH_3, 136 (из сп.); CH_3, C_2H_5 (IIIa), 123—124; C_2H_5, C_2H_5 (IIIб), 107—108; *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7 (IIIв), 97—98; R + R′ = $(CH_2)_5$ (IIIг), 139—140. IIIa — г очищены возгонкой в вакууме. К р-ру C_2H_5MgBr (из 0,7 *г* Mg) в 15 *мл* эфира приливают за 15 мин. 3,35 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ в 10 *мл* эфира, кипятят 1 час, прибавляют 5 *г* нитрила VII (VIII) в 50 *мл* эфира, кипятят 3 часа, после разложения эфирный р-р обрабатывают разб. HCl и из солянокислого р-ра выделяют конц. р-ром NaOH 5,82 *г* VI; пикрат, т. пл. 247—248° (из метилэтилкетона). Аналогично VI синтезированы IV (указаны R, R′, выход в %, т. пл. пикрата в °C): CH_3, CH_3 (IVa), 95, 229—230 (из эф.+ ацетон); CH_3, C_2H_5, 97, 202—204 (из эф.+ абс. сп.); C_2H_5, C_2H_5, 94, 194—195 (эф.+ абс. сп.); *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, 92, 172—179 (из эф.+ абс. сп.); R + R′ = $(CH_2)_5$ (реакционная смесь после разложения извлечена $CHCl_3$ и хлороформный р-р обработан, как указано выше), 52, 211—212 (из эф.+ абс. сп.). Дихлоргидраты IV, т. разл. >200°, кристаллизуются из смеси эфира с CH_3OH или со спиртом и содержат 1 моль CH_3OH (IVa · 2HCl) или спирта. 5 *г* VIII нагревают с 11,4 *г* $C_6H_5SO_3NH_4$ (IX) (280—285°, 1 час), растирают с водой, отфильтровывают 4,37 *г* VIII и из фильтрата выделяют V, выход 9%, т. пл. 185—186° (из C_6H_6 и затем из водн. CH_3OH). 4 *г* N-фенил-V в 10 *мл* $C_6H_5NO_2$ смешивают с 2,16 *г* IX и при 140—145° пропускают 5 час. безводн. NH_3. Прибавляют эфир, через 13 час. (охлаждение) отделяют осадок, растворяют в кипящей воде, фильтруют и при 0° прибавляют конц. р-р KOH; выход V 45%. Г. Браз

36232. Синтез и превращения N-(*n*-метоксифенил)-β-нафтохинальдиниййодида. Пилюгин Г. Т., Опанасенко Е. П., Уч. зап. Черновицк. ун-та, 1956, 21, 68—77

Из паральдегида и *n*-метоксифенил-β-нафтиламина (I) получен N-(*n*-метоксифенил-β-нафтохинальдиниййодид (II), из которого синтезированы *бис*[1-(*n*-метоксифенил)- 5,6-бензохинолин-2]-триметилцианинйодид (III), [1-(*n*-метоксифенил)-5,6-бензохинолин-2]-(3-этилбензтиазолил-2)-триметинцианинперхлорат (IV), [1-(*n*-метоксифенил)- 5,6-бензохинолил-2]- (1,3,3-триметилиндоленин-2)-триметинцианинперхлорат (V) и [1-(*n*-метоксифенил)- 5,6- бензохинолин-2]- (1-метилхинолин-4)-монометинцианинперхлорат (VI). К охлажд. смеси 2,4 *г* I, 10 *мл* C_6H_6 и 1 *мл* HCl (*d* 1,19) прибавляют 0,84 *г* паральдегида, нагревают 3 часа в запаянной ампуле при ~100° и извлекают эфиром. Остаток после извлечения растворяют в 10—15 *мл* спирта, прибавляют 10 *мл* насыщ. р-ра KJ, 120 *мл* дистил. воды и нагревают до кипения; выход II 26%, т. пл. 250—251°. Кипятят 0,4 *г* II, 0,28 *г* $HC(OC_2H_5)_3$ и 3 *мл* C_5H_5N и приливают 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$. Через 30 мин. из кипящего р-ра выделяют 0,5 *г* неочищ. III, т. пл. > 300° (разл.; из сп.), $\lambda_{макс}$ 642 *мμ*. 0,25 *г* II, 0,22 *г* йодэтилата 2-(β-ацетанилиновинил)-бензтиазола и 1 *мл* C_5H_5N кипятят 90 мин. и приливают 5 *мл* насыщ. водн. р-ра $KClO_4$ и 20 *мл* воды; выход IV 40%, т. пл. 175—176° (из сп.), $\lambda_{макс}$ 593 *мμ*. 0,55 *г* II нагревают с 0,5 *г* йодметилата 2-(β-ацетанилиновинил)-триметилиндоленина (120°, 80 мин.), продукт р-ции обрабатывают горячей водой, выделившийся краситель растворяют в небольшом кол-ве спирта и нагревают с 10 *мл* насыщ. р-ра $KClO_4$ и 20 *мл* воды; выход V 34%, т. пл. 162—163° (из сп.), $\lambda_{макс}$ 578 *мμ*. 0,3 *г* II, 0,4 *г* йодметилата хинолина, 2 *мл* абс. спирта и 0,4 *мл* насыщ. р-ра C_2H_5ONa нагревают 30 мин. при ~100°, извлекают эфиром, остаток растворяют в спирте и осаждают р-ром $KClO_4$; выход VI 35%, т. пл. 225—227° (разл.; из сп.), $\lambda_{макс}$ 575 *мμ*. Г. Браз

36233. О некоторых *мезо*-замещенных дигидроакридинах и продуктах их дегидрирования. Димрот, Криге (Über einige *meso*-substituierte Dihydroacridine und ihre Dehydrierungsprodukte. Dimroth Otto, Criegee Rudolf), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2207—2215 (нем.)

При р-ции галоидметилатов 2,7-диметилакридина (I основание) с $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (II), $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (III), $CH_3COCH_2COCH_3$ (IV), $CNCH_2COOC_2H_5$ (V) или $C_6H_5CH_2CN$ (VI) в виде их Na-производных образуются 9,10-дигидроакридины (VIIa — д). При действии к-т VII отщепляют заместитель в положении 9 и переходят в соответствующие соли акридиния (CA). Легкость расщепления возрастает в порядке VIIд < VIIг, VIIa < VIIб < VIIв. $Pb(CH_3COO)_4$ окисляет VIIa — г в дегидрооснования (VIIIa — г). VIIд дегидрируется 2,3-дихлорхинизаринхиноном (IX) в (VIIIд). Соединения VIIa — в ведут себя как «ангидропсевдооснования» и реагируют на холоду с разб. к-тами, количественно превращаясь в *мезо*-замещ. CA (Xa — в). У VIII отмечены явления сольватохромии и термохромии. 110 *г* продукта конденсации CH_2O с *n*-толуидином (XI) нагревают в токе CO_2 (210—220°, 3 часа) с 110 *г* XI и 180 *г* хлоргидрата XI. После подщелачивания XI отгоняют с паром, остаток нагревают с 750 *мл* разб. (1 : 2) HNO_3 и выделяют нитрат I, т. пл. 187° (из воды), из которого получают I, выход ~20%. I нагре-

вают с небольшим избытком $(CH_3)_2SO_4$, обрабатывают горячей водой, нейтрализуют $NaHCO_3$ и фильтрат насыщают NaCl; выделяется хлорметилат **I** (**Ia**), т. пл. 230° (разл.; из сп.-этилацетата). Бромметилат **I** (**Iб**) получают аналогично, но с применением насыщ. р-ра KBr; выход **Iб** 90—95%, т. пл. 235°. **Ia** и **Iб** не вполне стойки. Из водн. р-ра **Ia** или **Iб** пикриновой к-той осаждают метопикрат **I**, т. пл. 203° (из сп.). Обработкой водн. р-ра **Ia** щел. р-ром $K_3Fe(CN)_6$ получают 2,7,10-триметилакридон, т. пл. 190° (из сп.). Водн. р-р **Ia** смешивают с C_6H_6, подщелачивают и отделяют 2,7,10-триметил-9-окси-9,10-дигидроакридин (**XII**) в виде бензольного р-ра. Выделить **XII** как таковой не удается. К р-ру **Ia** в абс. спирте приливают спирт. р-р C_2H_5ONa, продукт р-ции осаждают водой и дробно кристаллизуют из спирта. Первая фракция содержит этиловый эфир **XII** (**XIIa**), т. пл. 105°. **XIIa** получают с лучшим выходом при прибавлении разб. NaOH к спирт. р-ру **Ia**. Кислоты расщепляют **XIIa** на CA и спирт. К спирт. р-ру C_2H_5ONa (из 0,23 *г* Na) прибавляют рассчитанное кол-во **II**, по охлаждении приливают р-р **Ia** или **Iб** (взятого с недостатком) в абс. спирте и выливают в воду; выход **VIIa** до 90%, т. пл. 92° (из сп.). К р-ру **VIIa** в C_6H_6 приливают вычисленное кол-во р-ра Br_2 в C_6H_6 и получают **Iб**. Прибавление избытка Br_2 приводит к полибромиду, который при кипячении со спиртом переходит в **Iб**. Аналогично получают перйодид йодметилата **I**; последний при обработке SO_2 в водн. суспензии переходит в йодметилат **I** (из сп.-этилацетата), превращающийся на воздухе в моногидрат. Аналогично **VIIa** синтезируют **VIIб**, т. пл. 127° (из разб. сп.), и **VIIв**, т. пл. 194° (из бзл.). **VIIa** — в получают с колич. выходом при растворении **Ia** или **Iб** в 50%-ном спирте, прибавлении избытка **II**, **III** или **IV** и последующем подщелачивании р-ром NaOH, либо при приливании р-ра **Ia** или **Iб** к водно-щел. р-ру **II**, **III** или **IV**. Предположение, что при этом первоначально образуется **XII**, который затем конденсируется с **II**, **III** или **IV** с отщеплением воды, не подтвердилось, так как **XII** (в виде бензольного р-ра) реагирует только с **IV**. Для получения **VIIд** приходится брать

VIIa-е VIIIa-д Xa-в

а R = R′ = $COOC_2H_5$; б R = $COOC_2H_5$, R′ = $COCH_3$; в R = R′ = $COCH_3$, г R = $COOC_2H_5$, R′ = CN; д R = C_6H_5, R′ = CN

5-кратный избыток **IV**, выход 70%, т. пл. 164° (из сп.). **VIIд** относительно устойчив и разлагается лед. CH_3COOH лишь при нагревании. К 10%-ному р-ру **VIIa** в C_6H_6 прибавляют по частям рассчитанное кол-во $Pb(CH_3COO)_4$ и выделяют из бензольного р-ра **VIIIa**, т. пл. 98° (из сп.). К р-ру **VIIIa** в разб. HCl прибавляют KJ; выделяется **Xa**, моногидрат (из воды). **Xб** получают аналогично **Xa**, удаляют C_6H_6, остаток реакционной смеси растворяют в разб. CH_3COOH, осаждают Pb действием H_2S и к фильтрату, освобожденному от H_2S, прибавляют KJ. Полученный **Xб**, моногидрат (из воды), растворяют в спирте и прибавляют избыток водн. р-ра NaOH; выделяется содержащий кристаллизационную воду **VIIIб**, т. пл. 153°. Из р-ров **VIIIб** в разб. к-тах при прибавлении $NaNO_3$ осаждается соответствующий нитрат, т. пл. 205°. **VIIIв**, т. пл. 205°, синтезируют аналогично **VIIIб**, т. е. через **Xв**, т. пл. 233° (моногидрат; из воды). **VIIIг**, полученный аналогично **VIIIa**, выход 80%, т. пл. 149° (из сп.), растворяется в лед. CH_3COOH, не образуя соли, не изменяется при растворении в разб. к-тах, дает с $HgCl_2$ двойную соль, т. пл. 230° (из конц. HCl). 0,95 *г* **VIIд** в 20 *мл* $CHCl_3$ взбалтывают с 0,85 *г* **IX** и из фильтрата выделяют **VIIIд**, т. пл. 211° (из лед. CH_3COOH). Из **VIIIд** не удалось получить **Xд**. 0,23 *г* Na обрабатывают в абс. эфире 1,44 *г* α-нафтола, постепенно прибавляют **Iб** и выделяют из фильтрата **VII** (RCHR′ — 1-оксинафтил-2 или -4) (**VIIe**), выход 30—40%, т. спек. 160—165° (из лед. CH_3COOH и из разб. сп.), ацетильное производное, т. пл. 180°). Г. Браз

36234. Синтез и определение строения тетрациклического производного гомоизохинолина. Вальдман, Хвала (Synthese und Konstitutionsermittlung eines tetracyclischen Homoisochinolin-Derivates. Waldmann Edmund, Chwala Christiane), Liebigs Ann. Chem., 1957, 609, № 1-3, 125—143 (нем.)

Конденсацией α,β-ди-(3,4-диметоксифенил)-этиламина (**I**) с бромацеталем (**II**) получен диэтилацеталь N- [α,β-ди-(3,4-диметоксифенил)этил] -аминоацетальдегида (**III**), который при нагревании с H_2SO_4 или с P_2O_5 превращается в циклич. основание (**IV**). Для

IV R = H_2; Xa R = O   или   XI

определения строения **IV** (1 моль) окислен щел. р-ром $KMnO_4$ (6,5 моля), после чего удалось выделить 5—7% метагемипиновой к-ты (**V**), ~50%, 2,3,6,7-тетраметоксиантрахинона (**VI**), т. пл. 346° (из хлф. или лед. CH_3COOH), 3—5% дилактона 3,4,3′,4′-тетраметоксибензофенондикарбоновой-6,6′ к-ты (**VII**), т. пл. 291—293° (разл.; из хлф.-сп. после предварительной возгонки в вакууме), по-видимому, образовавшегося из первоначально полученной соответствующей к-ты (**VIII**) и 10—20% N-содержащих соединений (**IX**), т. пл. 247° (из CH_3OH), и (**X**), т. пл. 262° (из ацетона), строение которых точно не установлено. На основании этих результатов и аналогии с окислением 2,3,6,7-дибензосуберона, а также 2,3,6,7-дибензосуберенона действием $KMnO_4$, приводящим к бензофенон-*о*-дикарбоновой к-те и антрахинону (Treibs W., Klinkhammer H. J., Chem. Ber., 1951, 84, 671), **IV** приписано строение 2,3,6,7-(2′,3′,6′,7′-тетраметоксидибензо)- циклогептадиен-(2,6)-1,5-метиленимина. При окислении **IV** $KMnO_4$ сначала образуются **IX** и **X** [предположительно имеющий строение (**Xa**)], которые затем дают **VI** и **VII**. Дальнейшее окисление последних приводит к **V**. 90 *г* дезоксивератроина, 270 *г* формамида и 4,5 *г* лед. CH_3COOH кипятят 16 час., охлаждают до 100°, приливают 40 *мл* воды, отделяют N-формил-**I** и гидролизуют его кипячением (1 час.) с 100 *мл* воды и 65 *мл* конц. HCl, выход **I** 80%, т. пл. 107° (из этилацетата); кислый оксалат, т. пл. 153° (из диоксана) и 155—156° при определении в аппарате Кофлера (К). 1 моль **I** сплавляют с 1,2 моля **II** (т. кип. 57—58°/13 *мм*), прибавляют 170 *г* свежепрокаленного K_2CO_3, нагревают в токе N_2 без доступа света (100°, 17 час.), обрабатывают водой, извлекают эфиром и из эфирного р-ра прибавлением $(COOH)_2$ осаждают кислый оксалат **III** (**IIIa**), выход 70%, т. пл. 142° (из CH_3OH-ацетона, 1 : 1) и 143—145° (К), **III**, т. кип. 210°/0,03 *мм*, т. пл. 68° (из водн. CH_3OH) и 69—71° (К). 4,1 *г* **III** или 5 *г* **IIIa** постепенно прибавляют к 10 *г* 75%-ной H_2SO_4, нагревают 15 мин. при 100°, прибавляют 17 *мл* воды, 15 *мл* CH_3OH и 10 *мл* ацетона и через ~12 час. отделяют кислый сульфат **IV**, моногидрат (**IVa**), выход 95%. К р-ру 40 *г* **IVa** в 700 *мл* воды прибавляют 70 *мл* ацетона и приливают в токе H_2 или N_2 конц. р-р щелочи. При этом вместо ожидаемого **IV** выделяется смесь **IV** с его карбаматом, выход 95%, т. пл. 152—157° и 155—160° (К), которая не меняет т-ры плавления

даже после перегонки (т. кип. $\sim$200°/0,03 *мм*), но при возгонке (130—150°/0,05 *мм*, 5 час.) нацело превращается в чистый **IV**, т. пл. 157,5°, 159,5—161,5° (К); хлоргидрат **IV**, т. пл. 189—196° (разл.; К); пикрат, т. пл. 250—252° (разл.; из сп.); оксалат, т. пл. 206—207° (разл.; из CH_3OH); ацетат, т. пл. 154—156° (из этилацетата; К). Карбамат получен пропусканием CO_2 в метанольный р-р **IVa**, т. пл. 159—185°; N-ацетил-**IV**, т. пл. 205° (из сп.), N-формил-**IV**, т. пл. 232,5—234° (из сп.; К). Исчерпывающим метилированием **IV** получена четвертичная соль, выход 82%, т. пл. 168—178° (разл.; из CH_3OH), из которой при гофманском расщеплении (100°) образовалось дес-основание (**XI**), выход 81%, т. пл. 159° (из ацетона); хлоргидрат, т. пл. 229—233° (разл.; из сп.); пикрат, т. пл. 198—203° (разл.; из сп.), соль с $HAuCl_4$, т. пл. 200—203° (разл.); йодметилат (получен на холоду), т. пл. 278—279° (разл.). При метилировании **XI** действием CH_3J (100°) и последующем термич. разложении гидроокиси четвертичного основания (120°) получен 1-метилен-2,3,6,7-(2′,3′,6′,7′-тетраметоксидибензо)- циклогептатриен-2,4,6 (**XII**), выход 60%, т. пл. 233° (из бзл.). Гидрированием **XII** в лед. CH_3COOH над Pt (из PtO_2) получен 1-метил-2,3,6,7- (2′,3′,6′,7′- тетраметоксидибензо) - циклогептадиен-2,6, очищ. перегонкой при 150°/0,07 *мм*, т. пл. 128° (из CH_3OH). При окислении **XII** действием $KMnO_4$ в ацетоне выделены: 4% **VI**, 25% в-ва неустановленного строения, т. пл. 218° (из сп.) и 5% **V**. Т-ры плавления исправлены. Г. Браз

36235. **К изучению солей акридиния. Крёнке, Хониг** (Notiz zur Kenntnis der Acridiniumsalze. Kröhnke Fritz, Honig Hans Ludwig), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2226—2227 (нем.)

Описано получение бромистого N-аллил- (**I**) и N-бензилакридиния (**II**). 0,1 моля акридина и 12,1 *г* аллилбромида нагревают в автоклаве при 100° 4 часа, промывают эфиром и отделяют **I**, выход 91,5%, т. разл. 210° (из CH_3OH). Йодид **I** получают с NaJ в спирте, т. разл. 198°. **I** также получают из тех же компонентов в сухом $HCON(CH_3)_2$ ($\sim$20°, 5 недель), выход ~24%. Аналогично **I** из 0,1 моля акридина и 0,1 моля $C_6H_5CH_2Br$ получают **II**, выход $\sim$10%, т. разл. 209°. Йодид **II**, т. пл. 201—203° (разл.). Ю. Розанова

36236. **Синтезы в ряду 4-азафлуорена. Часть II. Синтезы 4-азафлуоренов и 7-азафлуорантенов. Чаттерджи, Прасад** (Synthesis in the 4-azafluorene group. Part II. Synthesis of 4-azafluorenes and 7-azafluoranthenes. Chatterjea J. N., Prasad K.), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 5, 375—380 (англ.)

Раствор эквимолярных кол-в 2-оксиметилениндандона-1 (**I**) и нитрила 2-аминокротоновой к-ты (**II**) в 10-кратном кол-ве по весу абс. спирта оставляют на 3 дня при 20°, выход 2-циано-3-метил-4-α-окси-4,4-α-дигидро-4-азафлуорена (**III**) $\sim$30%, т. пл. 232° (из сп.); аналогично из **II** и 2-оксиметилен-5,6-диметоксииндандона-1 получают 6,7-диметоксипроизводное **III**, т. пл. 300—302° (из сп.). **III** нагревают 15 мин. при 280° в вакууме, выход 2-циано-3-метил-4-азафлуорена 40—50%, т. пл. 183—184° (из сп.). 3 *г* этилового эфира индандон-1-глиоксиловой-2 к-ты и 1 *г* **II** в 10 *мл* сухого спирта оставляют на 14 дней при 20°, получают 0,95 *г* этилового эфира 2-циано-3-метил-4-азафлуоренкарбоновой-1 к-ты (**IV** к-та), т. пл. 174—175° (из сп.), который (0,4 *г*) кипятят 18 час. с 6 *мл* 30%-ного водн. NaOH, упаривают в вакууме, подкисляют, получают 0,2 *г* 3-метил-4-азафлуорендикарбоновой-1,2 к-ты, т. пл. 269—271° (из *изо*-C_4H_9OH). Смесь последней и $Ca(OH)_2$ подвергают осторожной перегонке, получают 3-метил-4-азафлуорен; пикрат, т. пл. 212°. Смесь 0,2 *г* этилового эфира **IV**, 0,3 *г* NaOH и 5 *мл* абс. спирта нагревают 2 мин., осадок растворяют в воде и подкисляют, продукт кипятят с водой, получают 0,15 *г* **IV**, т. пл. 274—275° (из *изо*-C_4H_9OH). **IV** декарбоксилируют при 290°, получают 2-циано-3-метил-4-азафлуорен. Смесь 0,4 *г* этилового эфира аценафтенонглиоксиловой к-ты, 0,15 *г* **II** и 5 *мл* абс. спирта оставляют на 14 дней при 20°, получают 0,05 *г* этилового эфира 9-циано-8-метил-7-азафлуорантенкарбоновой-10 к-ты, т. пл. 144° (из разб. сп.). Р-р 9,5 *г* **I** в 25 *г* этилового эфира 2-аминокротоновой к-ты (**V**) оставляют на 4 дня при $\sim$20°, получают 2,7 *г* в-ва состава $C_{20}H_{23}O_2N_2$, т. пл. 166° (из бзл.), которое при нагревании с разб. щелочью переходит в р-р с выделением NH_3; при подкислении щел. р-ра регенерируется **I**. Смесь 3,2 *г* **I** и 2,6 *г* **V** нагревают при 100° до полной гомогенизации, оставляют на неделю при $\sim$20°, получают 0,4 *г* в-ва состава $C_{19}H_{19}O_3N$, т. пл. 268° (из *н*-C_4H_9OH), последнее также образуется из соединения $C_{20}H_{19}O_2N_2$ при обработке разб. HCl или нагревании до 200°. $C_{19}H_{19}O_3N$ кипятят со спирт. NaOH, подкисляют, получают 2-(2′-метилениндандон-1′)-индандон-1, т. пл. 233° (из ксилола). Р-р эквимолярных кол-в **I** и **V** в сухом спирте оставляют на 15 дней, получают в-во с т. пл. 214° (из водн. C_5H_5N). Смесь 0,55 *г* 2-бензилидениндандона-1, 0,2 *г* **II** и C_2H_5ONa (из 0,06 *г* Na в 10 *мл* спирта) кипятят 30 мин., получают 0,1 *г* 2-циано-3-метил-1-фенил-4-азафлуорена, т. пл. 199° (из сп.); аналогично из 1,25 *г* бензилиденаценафтенона, 0,4 *г* **II**, 0, 12 *г* Na и 15 *мл* спирта получают 0,75 *г* 9-циано-8-метил-10-фенил-7-азафлуорантена, т. пл. 209—210° (из CH_3COOH); подобным образом получают 9-циано-8-метил-10-*n*-толил-7-азафлуорантен, т. пл. 251—252° (из CH_3COOH), и 9-циано-8-метил-10-α-нафтил-7-азафлуорантен, т. пл. 263—265° (из CH_3COOH). Смесь 0,5 *г* бензилиденаценафтенона, 0,16 *г* $CNCH_2CONH_2$ и р-ра C_2H_5ONa (из 0,06 *г* Na в 15 *мл* спирта) нагревают 15 мин. при 100°, оставляют на 3 дня при $\sim$20°, получают 0,25 *г* 9-циано-10-фенил-8-окси-7-азафлуорантена, т. пл.$>$ 320° (из CH_3COOH); если р-цию проводят в присутствии $(C_2H_5)_2NH$ (вместо C_2H_5ONa) и оставляют смесь на 5 дней при 40°, получают 8-кето-9-циано-10-фенил-7,8,9,10,10α,7α-гексагидро-7-азафлуорантен, т. пл.$>$ 320° (из сп.). Часть I см. РЖХим, 1956, 68355. Г. Швехгеймер

36237. **Некоторые 1-метил-3-алкил-β-карболины и 1-этил-3-алкил-β-карболины. Каррер, Мюллер** (Some *ind*-N-methyl-3-alkyl-β-carbolines and *ind*-N-ethyl-3-alkyl-β-carbolines. Karrer P., Müller H.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 11, 1433—1434 (англ.)

Для облегчения идентификации простых β-карболинов (**I**), часто получаемых при деструкции алкалоидов, являющихся производными индола, синтезированы

II R = CH_3, **а** R′ = $CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$, **б** R′ = $(CH_2)_3CH_3$, **в** R′ = $CH_2CH_2CH_3$; **III** R = C_2H_5, **а** R′ = $(CH_2)_3CH_3$, **б** R′ = $CH_2CH_2CH_3$, **в** R′ = $CH(CH_3)_2$, **г** R′ = C_2H_5, **д** R′ = CH_3

1,3-замещ. **I** (**IIа—в** и **IIIа—д**). К 220 *мг* K и 2 *мг* $Fe(NO_3)_3$ прибавляют без доступа O_2 и влаги воздуха 10 *мг* жидкого NH_3, в полученной смеси растворяют 1 *г* гармана, приливают 10 *мл* $(CH_3OCH_2)_2$, удаляют избыток NH_3 в токе N_2, при $\sim$20° приливают за 40 мин. 0,33 *мл* CH_3J в 4 *мл* $(CH_3OCH_2)_2$, кипятят недолго и получают 1-метилгарман (**IV**), который перегоняют в высоком вакууме при 120—150° (т-ра бани), выход 634 *мг*, т. пл. 102—104° (из эф.-C_5H_{12}). 200 *мг* **IV** в 3 *мл* безводн. эфира при $\sim$20° прибавляют в атмосфере N_2 к р-ру 1 *г* *н*-C_4H_9Li, перемешивают 15 мин., приливают за 15 мин. 0,13 *мл* $BrCH_2CH(CH_3)$-CH_2CH_3 (**V**) в 1 *мл* эфира, кипятят 1 час, добавляют 0,015 *мл* **V** в 1 *мл* эфира, кипятят 2 часа, полученный **IIа** перегоняют при 125—145° (т-ра бани)/0,03 *мм* и выделяют в виде пикрата, т. пл. 165—166° (из CH_3OH). Таким же образом получены пикрат **IIб**,

13*

т. пл. 191°, и пикрат IIв, т. пл. 195°. Аналогично IV синтезирован 1-этилгарман (VI) и из него, как указано для IIa, получен III; т-ра плавления пикратов III в °C: а, 156 (из CH_3OH); б, 181; в, 186; г, 206; д, 236. Приведены значения R_f хлорметилатов (ХМ) IIa—в и IIIa—д. Для получения ХМ из пикратов II и III выделяли свободные основания, перегоняли их в высоком вакууме, выдерживали 12 час. с CH_3J в запаянной трубке при 30° и после удаления избытка CH_3J пропускали в водно-ацетоновом р-ре (3 : 7) через Амберлит IRA 400. Хроматограммы на бумаге ХМ II и III показывают наличие небольшой примеси соответственно ХМ IV и ХМ VI. Г. Браз

36238. Синтез бициклических систем, исходя из 2,6-лутидина. I. Синтез 9-метил-2-окси-9-азабицикло-(3,3,1)-нонана. Никитская Е. С., Рубцов М. В., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 11, 3133—3136

Смесь 2,4 *г* этилового эфира 6-метилпиколиновой к-ты, 2,16 *г* Cl_3CCHO, 10 *мл* абс. ксилола, 7 капель пиперидина и 5 капель лед. CH_3COOH нагревают 20 час. при 150° (-тра бани), извлекают 10%-ной HCl и вытяжку обрабатывают 15%-ным р-ром Na_2CO_3, получают 2-карбэтокси-6-(β-окси-γ,γ,γ-трихлорпропил)-пиридин (I), выход 46,4%, т. пл. 79—81° (моногидрат, из 50%-ного сп.). Смесь 10 *г* I в 70 *мл* абс. спирта и 14,3 *г* KOH в 70 *мл* абс. спирта нагревают 2 часа при 60° (т-ра бани) и 1 час при кипении, обрабатывают при 60° током CO_2, осадок извлекают кипящим абс. спиртом (50 *мл* × 2), вытяжку упаривают, остаток кипятят 2 раза (по 3 часа) с 65 *мл* 6%-ного р-ра HCl (газ) в спирте, фильтрат упаривают, обрабатывают 50%-ным р-ром K_2CO_3 и извлекают эфиром, получают 2-карбэтокси-6-(β-карбэтоксивинил)-пиридин (II), выход 36,4%, т. кип. 166—168°/1 *мм*. Р-р 3,45 *г* II в 35 *мл* абс. спирта, подкисленный спирт. р-ром HCl (газ), гидрируют над Pt (из 0,2 *г* PtO_2) при давл. 30—40 *см* водяного столба, получают 2-карбэтокси-6-(β-карбэтоксиэтил)-пиперидин (III), выход 87%, т. кип. 152°/0,35 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 110°. Смесь 4,7 *г* III и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 2 часа при ~100°, получают N-ацетил-III, выход 72%, т. кип. 180—182°/0,75 *мм*. К суспензии 12,15 *г* Ag_2O в 45 *мл* CH_3OH, содержащего 18 *г* III, прибавляют 10 *г* CH_3J и размешивают 8 час. при ~20°, получают N-метил-III (IV), выход 52,8%, т. кип. 138—140°/0,2 *мм*, $n^{22}D$ 1,4625. К 4,37 *г* K, распыленного в 10 *мл* горячего абс. толуола, прибавляют смесь 5,1 *мл* абс. спирта и 16 *мл* толуола, кипятят 2 часа, прибавляют р-р 12 *г* IV в 30 *мл* толуола, кипятят 3 часа, прибавляют при 0° 65 *мл* HCl (к-ты), органич. слой извлекают HCl (к-той), кислый экстракт нагревают 15 час. при ~100°, упаривают, обрабатывают 50%-ным р-ром K_2CO_3 и извлекают эфиром, получают 9-метил-2-кето-9-азабицикло-(3,3,1)-нонан (V), выход 11%, т. кип. 92—94°/0,25 *мм*; пикрат, т. пл. 213—215° (из сп.). 0,76 *г* V восстанавливают действием 0,3 *г* $LiAlH_4$, получают 9-метил-2-окси-9-азабицикло-(3,3,1)-нонан, выход 63%, т. кип. 108°/0,6 *мм*; пикрат, т. пл. 254° (разл.; из сп.); хлоргидрат, т. пл. 251,5—252,5°. А. Травин

36239. Синтез арилпиразолов. Кочетков Н. К., Хомутова Е. Д., Михайлова О. Б., Несмеянов А. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 10, 1181—1185

При взаимодействии арил-β-хлорвинилкетонов общей ф-лы RCOCH=CHCl (**Ia** R = C_6H_5, **б** R = n-$NO_2C_6H_4$, **в** R = $м$-$NO_2C_6H_4$, **г** R = n-ClC_6H_4, **д** R = o-ClC_6H_4, **е** R = o-BrC_6H_4) с $N_2H_4 \cdot H_2O$ (II) или $R'N_2H_3$ (**IIIa** R' = C_6H_5, **б** R' = n-$NO_2C_6H_4$) соответственно синтезированы 3-арилпиралозы общих ф-л RC=NNHCH=CH (**IVa—е**) и RC=NNR'CH=CH (**Va** R = R' = C_6H_5; **б** R = n-$NO_2C_6H_4$, R' = C_6H_5; **в** R = n-ClC_6H_4, R' = C_6H_5; **г** R = C_6H_5, R' = n-$NO_2C_6H_4$), не содержащие изомерных в-в. На примере превращения метил-β-хлорвинилкетона (**VI**) при р-ции с **IIIб** в 1-(n-нитрофенил)-3-метилпиразол (**VII**) показано, что конденсация I с III проходит через промежуточное образование гидразонов **I. Iд** получают аналогично **Iг** (см. РЖХим, 1957, 848). Из 22,5 *г* o-ClC_6H_4COCl и 16,5 *г* безводн. $AlCl_3$ в 70 *мл* абс. дихлорэтана (комплекс готовят при 3—7°, C_2H_2 пропускают при 40—46°, 6—6,5 часа) получают **Iд**, выход 65%, т. кип. 145—146°/15 *мм*, т. пл. 41—43°. Аналогично из $м$-$NO_2C_6H_4COCl$ получают **Iв**, выход 31%, т. пл. 72°. К р-ру 36 *г* **Ia** в 150 *мл* лед. CH_3COOH при охлаждении постепенно прибавляют 15 *г* **II**, кипятят 3 часа, выдерживают (~ 20°, 24 часа) выливают в 20%-ный NaOH и эфиром выделяют **IVa**, выход 82%, т. пл. 76,5—77° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 168° (из сп.). К р-ру 1 *г* **Ie** в 25 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 0,28 *г* **II**, нагревают до кипения, выдерживают ~ 24 час.), выливают в воду и получают **IVe**, выход 71%, т. пл. 127° (из петр. эф.). Смесь 1 *г* **Iг** в 25 *мл* эфира и 0,33 *г* **II** кипятят 1,5—2 часа, получают IVг, выход 79%, т. пл. 98° (из воды). Аналогично из Iд, Iб, **Iв** и **II** соответственно синтезируют **IVд**, выход 97%, т. пл. 89—90° (из воды); **IVб**, выход 85%, т. пл. 192° (из разб. CH_3COOH), и **IVв**, выход 93%, т. пл. 120° (из лигр.). Смесь 1 *г* **Ia**, 10 *г* CH_3COONa, 25 *мл* CH_3COOH и 1 *г* хлоргидрата **IIIa** (**VIII**) кипятят 1 час, выдерживают (~24 час.), выливают в воду и отделяют Va, выход 57%, т. пл. 83—84,5° (из лигр.). Аналогично из **Iб** и **VIII** получают **Vб**, выход 64%, т. пл. 136° (из лигр.); из **Iг** и **VIII** (кипячение 8—10 час.) образуется **Vв**, выход 75%, т. пл. 118° (из сп.); из **Ia** и **IIIб** получают **Vг**, выход 63%, т. пл. 169° (из сп.). К р-ру 0,5 *г* **IIIб** в 15 *мл* CH_3COOH постепенно прибавляют (~ 20°) 0,5 *г* **VI**, выдерживают (~20°, 24 часа), отделяют n-нитрофенилгидразон **VI**, т. пл. 119—120°, 0,2 *г* которого нагревают 10 мин. в 10 *мл* лед. CH_3COOH, и при разбавлении водой получают 0,15 *г* **VII**, т. пл. 165° (из сп.). Р. Глушков

36240. О гетероциклически замещенных пиразолинах. Рид, Данкерт (Notiz über heterocyclisch substituierte Pyrazoline. Ried Walter, Dankert Gerhard), Chem. Ber., 1957, **90**, № 11, 2707—2711 (нем.)

При нагревании спирт. р-ров α,β-ненасыщ. кетонов с р-ром 2 *экв* фенилгидразина в разб. или конц. CH_3COOH образуются нестойкие фенилгидразоны, циклизующиеся в производные пиразолина. Этим путем из α-тионафтеналь-(**I**), α-фураль- и α-тиенальацетофенонов, α-тионафтеналь-(**II**), бензаль-, α-фураль- и α-тиеналь-α-ацетофуронов, циннамилиден-(**III**), бензаль-, α-тиеналь- и α-фураль-α-ацетотиенонов и β-окси-β-(тионафтенил-3)-пропиофенона (**IV**) получены соответственно (в скобках указаны выход в % и т. пл. в °C) 5-(α-тионафтенил)-(14, 170), 5-(α-фурил)-(25, 125) и 5-(α-тиенил)-(27, 136)-1,3-дифенилпиразолины, 1-фенил-5-(α-тионафтенил)-(20,5, 166), 1,5-дифенил-(23, 131), 1-фенил-5-(α-фурил)-(19, 99) и 1-фенил-5-(α-тиенил)-(13, 128)-3-(α-фурил)-пиразолины, 1-фенил-5-стирил-(**V**) (50, 140,5), 1,5-дифенил-(33, 134,5), 1-фенил-5-(α-тиенил)-(26, 155) и 1-фенил-5-(α-фурил)-(24, 139)-3-(α-тиенил)-пиразолины и 1,3-дифенил-5-(β-тионафтенил)-пиразолин, причем из **III**, помимо **V**, образуется с 13%-ным выходом фенилгидразон **III**, т. пл. 146—147°. Метод получения исходных кетонов показан на примерах синтеза **I—IV**: **I**, т. пл. 117° (из сп.), получен взаимодействием (10 час., 0°) 0,02 моля тионафтенальдегида-2 (**VI**) с 0,03 моля ацетофенона (**VII**) в 40 *мл* спирта в присутствии 10 *мл* 10%-ного р-ра NaOH; **II**, выход 60%, т. пл. 155° (из сп.), синтезирован аналогично из **VI** и 2-ацетилфурана; **III**, выход

51%, т. пл. 103° (из сп.), из коричного альдегида и 2-ацетилтиофена (VIII); **IV,** выход 63%, т. пл. 128° (из сп.), из VII и тионафтенальдегида-3. Конденсацией VI и VIII синтезирован α-тионафтеналь-α-ацетотиенон, выход 52%, т. пл. 146° (из сп.), образующий устойчивый 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 266°.

Л. Щукина

36241. Новая молекулярная перегруппировка. III. Аминолиз 1-(β-хлорэтил)-имидазолидона-2. Мак-Кей, Парис, Крелинг (A new molecular rearrangement. III. Aminolysis of 1-(β-chloroethyl)-2-imidazolidone. McKay A. F., Paris G. Y., Kreling H.-E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79,** № 19, 5276—5279 (англ.)

Аммонолиз 1-(β-хлорэтил)-имидазолидона-2 (**I**) конц. NH_4OH ведет, помимо 1-(β-аминоэтил)-имидазолидона-2 (II), к 2-имину 1-(β-оксиэтил)-имидазолидона-2 (**III**) [таутомер — 1-(β-оксиэтил)-2-аминоимидазолин-2] аналогично аминолизу 1-(β-хлорэтил)-нитриминоимидазолидина (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 60601). **III,** возможно, образуется при аммонолизе промежуточно

IV

возникающего из **I** Δ^7-1-окса-4,7-диазабицикло-[3,3,0]-октена (**IV**) (что показано экспериментально), либо непосредственно из I при атаке его NH_3 по $C_{(2)}$. Аммонолиз I под давлением при 100° ведет главным образом к **II,** аммонолиз под атмосферным давлением ведет к смеси **II** и **III.** Аминолиз **I** посредством CH_3NH_2 и $C_6H_5CH_2NH_2$ (**V**) (более сильные нуклеофильные реагенты, чем NH_3) приводит почти исключительно к 1-(β-метиламиноэтил)-(**VI**), соответственно 1-(β-бензиламиноэтил)-(**VII**)-имидазолидонам-2. Строение III подтверждено синтезом из йодистого 1-(β-оксиэтил)-2-метилмеркаптоимидазолиния-2 (**VIII**) и NH_4OH. Нитрованием хлоргидрата **III (IX)** HNO_3 в $(CH_3CO)_2O$ получен 1-(β-нитроксиэтил)-3-нитро-2-нитриминоимидазолидин (**X**), идентичный с продуктом нитрования 1-(β-оксиэтил)-2-нитриминоимидазолидина (Can. J. Chem., 1951, **29,** 382). Хлоргидрат **II (XI)** дает при нитровании нитрат-3-нитро-**II (XII),** идентичный с продуктом кислотного гдиролиза нитрата, 1-нитро-2,3,5,6-тетрагидро-1-имидаз-[1,2-a]-имидазола (см. ссылки). Щел. гидролизом **I** в CH_3OH синтезирован **IV** в смеси с 1-(β-метоксиэтил)-имидазолидоном-2 (**XIII**) и ненасыщ. соединением, возможно, 1-винилимидазолидоном-2 (**XIV**). Нитрование **VI** HNO_3-$(CH_3CO)_2O$ при 0° ведет к нитрату 3-нитро-**VI (XV), нитрование при 20°** к смеси **XV** и 1-(N-нитро-β-метиламиноэтил)-3-нитроимидазолидону-2 (**XVI**). Синтез **I** см. сообщение II. 0,104 моля **VIII** нагревают 0,5 часа при 60° с 35 *г* конц. NH_4OH (0,55 моля NH_3), кипятят несколько минут (выделяется CH_3SH) и упаривают досуха в вакууме, выход неочищ. **III** 100%, т. пл. 81—82° (из ацетона-хлф.-эф.); пикрат, т. пл. 144—145°. 0,038 моля I нагревают 7 час. при 100° (под давлением) со 100 *мл* конц. NH_4OH и выделяют **XI,** выход 85%, т. пл. 176° (из сп.). Кипятят 24 часа 10 *г* **I** в 100 *мл* конц. NH_4OH, добавляя NH_4OH через каждые 3 часа (всего 20 *мл*), р-р упаривают в вакууме и остаток экстрагируют (от NH_4Cl) 60 *мл* абс. спирта. Экстракт разбавляют 150 *мл* C_6H_6 и отфильтровывают NH_4Cl. Дальнейшим разбавлением фильтрата C_6H_6 (25 *мл*) получают **IX.** Общий выход 50%, т. пл. 142,5—143° (из абс. сп.); пикрат **III,** т. пл. 145—145,5°, идентичен с пикратом **III,** синтезированного из **VIII.** В C_6H_6-спирт. маточном р-ре после отделения **IX,** по-видимому, присутствует **XI** (в смеси с **IX**). Кипятят 10 час. 0,033 моля **I** с 100 *мл* 25%-ного водн. CH_3NH_2, упаривают досуха и остаток экстрагируют 200 *мл* абс. спирта, выход хлоргидрата **VI (XVII)** 83,5%, т. пл. 193° (из абс. сп.); пикрат, т. пл. 140°. Нагревают (100°, 2 часа) 0,033 моля **I** с 0,075 моля **V,** добавляют 50 *мл* спирта и р-р охлаждают 3 часа при 0°, к фильтрату добавляют эфир. Выход хлоргидрата **VII** 44%, т. пл. 201—202° (из сп.); пикрат, т. пл. 177,5°. Нитруют 2 *г* **XI** HNO_3 в $(CH_3CO)_2O$ аналогично нитрованию **II** (см. ссылку), выход **XII** 60%, т. пл. 160,5° (разл.; из CH_3OH без нагревания). В смесь 0,080 моля $(CH_3CO)_2O$ и 0,047 моля абс. HNO_3 вносят за 15 мин. 0,0048 моля **IX** (т-ра повышается до 31—32°), размешивают 30 мин. при 31—32°, смесь выливают в 100 *мл* эфира (при 0°) и **X** отфильтровывают, выход 58%, т. пл. 115° (из абс. сп.). К 0,074 моля абс. HNO_3 в 0,11 моля $(CH_3CO)_2O$ прибавляют при 0° за 10 мин. 0,011 моля **XVII,** оставляют за 25 мин. при 0° и выливают в 200 *мл* эфира (0°), выход **XV** 78%, т. пл. 128—129° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 181—182°. При аналогичном нитровании **XVII** дают т-ре подняться до 20°, смесь оставляют (~ 20°, 1 час) и выливают в холодный эфир (200 *мл*). Продукт обрабатывают CH_3OH, выход **XVI** 27,6%, т. пл. 134—135° (из CH_3OH). CH_3OH-маточные р-ры концентрируют в вакууме и разбавляют эфиром, выход **XV** 34,2%. К кипящему р-ру 0,1 моля **I** в 50 *мл* CH_3OH прибавляют (40 мин.) 59 *мл* 1,7 н. р-ра KOH в CH_3OH и кипятят 6 час., фильтрат досуха упаривают в вакууме в токе N_2, из остатка экстрагируют $CHCl_3$ 12,8 *г* масла (Б), т. кип. 88—117°/0,13—0,17 *мм*, из которого через пикрат (в сп.) выделен **IV,** выход пикрата 21,7%, т. пл. 144,5—145,5° (из ацетона-эф.). При щел. гидролизе 0,4 моля **I** получено 43,8 *г* масла, фракционированием которого выделены **IV** (в виде пикрата) (фракция с т. кип. 94—99°/0,25 *мм*, выход 5,32 *г*), **XIV** (?) (фракция с т. кип. 99—107°/0,14 *мм* и 104—113°/0,13 *мм*, выходы 3,98 и 7,76 *г*, содержание **XIV** по йодометрии 20 и 47% соответственно) и **XIII** (из фракции 115—120°/0,26—0,40 *мм*, 19,61 *г*), выход 2,74 *г*, т. пл. 67,5—68,5° (из ацетона-петр. эф.). Выделить в чистом виде **IV** и **XIV** не удалось. 1,06 *г* Б, содержащего 21,7% **IV** в смеси с **XIII,** обрабатывают 16 час. при ~ 20° 25 *мл* конц. NH_4OH, выход **IX** 61,4%, идентифицирован также через пикрат. **XIII** не изменяется при аналогичном аммонолизе. Все пикраты получены в воде.

А. Точилкин

36242. Бензимидазол-N-уксусная кислота и ее ауксиноподобное действие. Какаче, Джулиано, Инамуль-Хак (L'acido benzimidazol-N-acetico e la sua azione auxinica. Cacace Fulvio, Giuliano Raffaele, Inamul-Haq), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, **22,** № 4, 510—513 (итал.)

Кипячением 24 часа бензимидазола и хлоруксусного эфира в спирте, содержащем C_2H_5ONa, синтезирован этиловый эфир (**I**) [т. пл. 62—63° (из воды)] бензимидазол-N-уксусной к-ты (**II**), гидролизованный горячей 2 н. HCl в хлоргидрат **II,** т. пл. 202° (из сп.), и превращенный действием NH_3 или NH_2R в спирте в амид **II** (**III**), т. пл. 190° (из бзл.); метиламид, т. пл. 165—166° (из хлф.-петр. эф.); этиламид, т. пл. 169° (из воды); бензиламид, т. пл. 170—171° (из воды) или β-оксиэтиламид, т. пл. 205—206° (из сп.). В опытах с проращиванием гороха **I—III** показали заметную ауксиноподобную активность.

Д. Витковский

36243. Моноазокрасители из ряда 1,2-диметилбензимидазола. Ле-Бри, Валь (Colorants monoazoïques dérivés du diméthyl-1.2 benzimidazole. Le Bris Marie-Thérèse, Wahl Henri), C. r. Acad. sci., 1957, **245,** № 23, 2058—2060 (франц.)

При конденсации солей 1,2,3-триметилбензимидазолия с 4-$(CH_3)_2NC_6H_4NO$ в спирт. среде и в присутствии K_2CO_3 получен 4-$(CH_3)_2NC_6H_4$=CHR (**I**) (здесь и далее R — остаток 1,3-диметилбензимидазолия, за-

мещ. в положении 2), выход 75—78%; метилсульфат, т. пл. 238—239°; йодид, т. пл. 269,5—270° (из сп.). При кислотном гидролизе I превращается в RCHO, который (без выделения) обрабатывают $C_6H_5NHNH_2$, получают $RCH{=}NNHC_6H_5$ (II). Последний в щел. среде таутомеризуется в 2-фенилазометилен-1,3-диметилбензимидазолин (III), т. пл. 160,5—161,5° (из гептана или водн. пиридина). Аналогично получен 2-(4′-нитрофенилазометилен)-1,3-диметилбензимидазолин (IV), т. пл. 252° (из нитрометана или пиридина). Синтез III, IV и 2-(2′,4′-динитрофенилазометилен)-1,3-диметилбензимидазолина осуществлен также следующим образом. При действии SeO_2 на 1,2-диметилбензимидазол (95°, в толуоле) получен 1-метил-2-формилбензимидазол (V), выход 84%, т. пл. 110°; оксим, т. пл. 205° (из 50%-ного сп.); семикарбазон, т. пл. 230° (из 50%-ного сп.). При нагревании V с арилгидразинами в кислой среде получены: фенилгидразон V, выход 50%, т. пл. 240° (из сп.); 4-нитрофенилгидразон V, выход 58%, т. пл. 255° (из пиридина); 2,4-динитрофенилгидразон V, выход 85%. Последние при нагревании с $(CH_3)_2SO_4$ в кипящем C_6H_6 (30—60 мин.) или CH_3J в запаянной трубке (несколько часов) превращаются в соответствующие соли бензимидазолия, аналогичные II. При нагревании V с $4\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4NH_2$ получен $4\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4N{=}CHR'$ (VI), где R′ — остаток 1-метилбензимидазолия, замещ. в положении 2, выход 60%, т. пл. 175—176° (из сп.). При взаимодействии VI с $(CH_3)_2SO_4$ или CH_3J образуется I. А. Травин

36244. Индазольный аналог триптамина; новый синтез индазолов. Индазольный аналог серотонина. Эйнсуэрт (Indazole analog of tryptamine: a new synthesis of indazoles. The indazole analog of serotonin. Ainsworth C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5242—5245; 5245—5247 (англ.)

Описывается новый, довольно общий метод синтеза производных индазола (I) дегидрированием легко доступных тетрагидро-I и применение метода к получению дихлоргидрата 3-β-аминоэтил-I $C_6H_4(\text{-}o)N\text{-}HN{=}CCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$ (II). Установлено, что фармакологич. активность II весьма сходна с действием триптамина. 5 *г* 4,5,6,7-тетрагидро-I (Ia) и 3,5 *г* 5%-ного Pd/C в 100 *мл* сухого декалина кипятят 24 часа, выход незамещ. I 62%. Аналогично из 1 *г* 4,5,6,7-тетрагидро-3-(1H)-индазолона и 0,5 *г* Pd/C (12 час.) получают 3-(1H)-индазолон, т. пл. 253—254° (из CH_3NO_2 и возгонка при 220°/0,1 *мм*), и из 4,5-дигидронафто-(1,2)-пиразола (получен действием гидразингидрата на 1-кето-2-оксиметилентетрагидронафталин, т. пл. 135°) получают нафто-(1,2)-пиразол, выход 60%, т. пл. 160°. Попытки дегидрирования 4,5-триметиленпиразола не увенчались успехом. 19,8 *г* этилового эфира циклогексанонглиоксалевой-2 к-ты в 100 *мл* спирта и 5 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ после экзотермич. р-ции нагревают (100°, 30 мин.) и выделяют 3-карбэтокси-Ia (III), выход 62%, т. кип. 190/10 *мм*, т. пл. 88° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 75° (из воды). Из III при дегидрировании (кипячение 48 час.) получают 3-карбэтокси-I, выход 58%, т. пл. 139° (из сп.). При восстановлении III $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране получают 3-оксиметил-Ia (IV), выход 79%, т. пл. 129—130° (из этилацетата); хлоргидрат, т. пл. 155—157° (из сп.-эф.). IV и $SOCl_2$ (кипячение 30 мин. и добавление эфира) дают хлоргидрат 3-хлорметил-Ia (V), выход 80%, т. пл. 178—180° (разл.; из сп.-эф.). 2,1 *г* последнего в 20 *мл* спирта прибавляют при 10° к 6 *г* KCN в 6 *мл* воды, размешивают 6 час. и выделяют 3-цианметил-Ia (VI), выход 62%, т. пл. 109—110° (из бзл.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 173° (из воды). VI не дегидрируется над Pd/C. 3,2 *г* VI, 0,5 *г* Pt (из PtO_2) в 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ гидрируют, к фильтрату прибавляют 50 *мл* воды, отгоняют в вакууме и получают 1-ацетил-3-β-ацетиламиноэтил-Ia (VII), выход 46%, т. пл. 154—155° (из этилацетата), который кипятят 3 часа с 2,5 н. HCl, упаривают в вакууме и получают дихлоргидрат 3-β-аминоэтил-Ia, т. пл. 210° (из сп.-эф.). 1 *г* VII и 1 *г* 5%-ного Pd/C в 50 *мл* декалина кипятят ~12 час. и выделяют 1-ацетил-3-β-ацетиламиноэтил-I, выход 25%, т. пл. 139—140° (из этилацетата), который при кипячении 4 часа с 2,5 н. HCl дает II, выход 64%, т. пл. 200—205° (разл.; из сп. с добавлением этилацетата и эф.); монопикрат основания, т. пл. 230° (из воды). При гидрировании 1,6 *г* основания II, 0,1 *г* Pt (из PtO_2), 2 *мл* ацетона в 25 *мл* спирта выделяют 3-β-изопропиламиноэтил-I (VIII) в виде пикрата, выход 70%, т. пл. 193° (из сп.), из которого при встряхивании с $C_6H_5NO_2$ и конц. HCl (по 25 *мл*) и упаривании в вакууме водн. слоя выделяют дихлоргидрат VIII, т. пл. 195°. Из 3-оксиметил-I (Snyder H. R. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2009) и $SOCl_2$ (кипячение 2 часа и прибавление эфира) получают хлоргидрат 3-хлорметил-I (IX), выход 50%, т. пл. $>240°$ (из $SOCl_2$-эф.); при высушивании (78°/1 *мм*) образует основание, т. пл. 110°. Из IX и KCN в водн. спирте (20°, 8 час.) выделяют 3-цианметил-1, выход 32%, т. пл. 75° (из бзл.-петр. эф.). 6,6 *г* диэтилового эфира формиламиномалоновой к-ты, 3,3 *г* CH_3ONa в 100 *мл* спирта и 6,2 *г* V (10—20°, 18 час.) дают этиловый эфир α-карбокси-α-формиламино-β-(4,5,6,7-тетрагидроиндазолил-3)-пропионовой к-ты, выход 36%, т. пл. 165—167° (из этилацетата), который с конц. HCl (~ 100°, 12 час., упаривание в вакууме и добавление $C_6H_5NH_2$ в спирте) дает α-амино-β-(4,5,6,7-тетрагидроиндазолил-3)-пропионовую к-ту, выход 30%, т. пл. 270—272° (разл.; из воды).

Описан синтез 5-окси-II, основание которого является аналогом серотонина (X). Фармакологич. испытание показало, что в-во обладает 0,25—0,5 активности X. 1,6 моля 5-бензилокси-2-нитробензальдегида, 3,2 моля малоновой к-ты, 12 *мл* пиперидина и 6 молей сухого C_5H_5N нагревают (~ 100°, 2 часа), кипятят 15 мин., выливают в 3 *л* льда + вода и 500 *мл* конц. HCl и отделяют 3-бензилокси-2-нитрокоричную к-ту, выход 71%, т. пл. 180° (из сп.), 50 *г* которой в 100 *мл* 5 н. NH_4OH, 370 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 3 *л* горячей воды и 250 *мл* конц. NH_4OH нагревают почти до кипения 30 мин. и выделяют 2-амино-5-бензилоксикоричную к-ту, выход 93%; т. пл. 205—206° (разл.; из сп.); хлоргидрат, т. пл. 180° (разл.). К 9 *г* хлоргидрата, 5 *мл* 6 н. HCl и 70 *мл* воды при 20° прибавляют 2 *г* $NaNO_2$, охлаждают до 0° (осаждается хлористый 4-бензилокси-2-(2-карбоксивинил)-бензолдиазоний, т. пл. 130—140°), добавляют 9,5 *г* Na_2SO_3, размешивают (0°, 15 мин., ~100°, 30 мин.) с 20 *мл* CH_3COOH и из фильтрата получают Na-соль 2-(2-карбоксивинил)- 4-бензилоксифенилазосульфокислоты, т. пл. 155° (разл.; из воды), р-р которой в 100 *мл* горячей воды при добавлении 10 *мл* 6 н. HCl дает 5-бензилоксииндазолуксусную-3 к-ту, выход 53%, т. пл. 162° (из 50%-ного сп.); этиловый эфир (16 *г* к-ты, 200 *мл* спирта, 8 *мл* H_2SO_4, кипячение 12 час.), выход 80%, т. пл. 103° (из 50%-ного сп.). Смесь 10 *г* эфира, 100 *мл* CH_3OH, 0,5 *мл* воды и 25 *мл* жидкого NH_3 нагревают в автоклаве (90°, 12 час.), упаривают в вакууме, обрабатывают 50 *мл* этилацетата и отделяют 5-бензилоксииндазолацетамид-3 (XI), выход 77%, т. пл. 185—187° (из этилацетата); хлоргидрат, т. пл. 186° (из сп.-эф.). Попытки восстановить IX в амин действием $LiAlH_4$ не удались. 5 ммолей IX и 10 ммолей $n\text{-}CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (XII) в 3 *мл* C_5H_5N нагревают (~ 100°, 30 мин.), выливают в 50 *г* льда + вода и отделяют 5-бензилокси-1-*n*-тозилиндазолацетонитрил-3 (XIII), выход 44%, т. пл. 180° (из разб. сп. и этилацетата). Если применяют 5 ммолей XII, то получают 5-бен-

зилокси-1-*n*-тозилиндазолацетамид-3, выход 50%, т. пл. 197° (из сп.), который с **XII** в теплом C_5H_5N дает **XIII**. 3,2 *г* XIII, 3,8 *г* $LiAlH_4$ и 400 *мл* сухого тетрагидрофурана кипятят ~12 час. и выделяют 5-бензилокси-3-β-аминоэтил-I, т. пл. 125—126°; со спирт. HCl дает дихлоргидрат, выход 30%, т. пл. 265° (из сп.). 0,34 *г* дихлоргидрата и 0,34 *г* 5%-ного Pd/C в 100 *мл* спирта гидрируют 6 час., фильтрат упаривают до 10 *мл*, эфирной HCl осаждают 5-окси-**II**, выход 60%, т. пл. 235° (из сп.-эф.). Приведены данные УФ- или ИК-спектров полученных веществ. Б. Дубинин

36245. **Реакция имидоэфиров с α-аминоацеталями и α-аминоальдегидами. Лосон** (The reaction of imidates with α-amino-acetals and α-amino-aldehydes. Lawson Alexander), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4225—4228 (англ.)

2,4(5)-дизамещ. глиоксалина $\overline{CH{=}CR'NHCR{=}N}$ (I) получают взаимодействием $CHOCH(R')NH_2$ (**II**) или ацеталей с $HN{=}CROCH_3$ (**III**). Р-ция проходит в две стадии и в случае $(C_2H_5O)_2CHCH_2NH_2$ (**IV**) с **III**, где $R = C_6H_5$ (**IIIa**), выделен первоначально образующийся $(C_2H_5O)_2CHCH_2NHCC_6H_5{=}NH$ (**V**), который затем при нагревании с 5 н. HCl циклизуется в **I**, где $R = C_6H_5$, $R' = H$ (**Ia**), **II**, получаемые по Акабори (РЖХим, 1957, 74456) восстановлением этиловых эфиров соответствующих α-аминокислот, употребляют для р-ции с III без выделения. Р-ция **II** с **III** ($R = C_5H_{11}$), по-видимому, вследствие нестабильности последнего, протекает не так успешно. Аликвотную часть II в спирте смешивают с **III** (1 моль), прибавляют CH_3COOH до pH 7, оставляют на 1 час при ~20°, нагревают 3—4 часа при ~100° (при этом большая часть спирта упаривается), растирают с разб. HCl, получают в ряде случаев хлоргидраты I, Из водн. р-ров после прибавления NaOH **I** извлекают эфиром. Перечисляются значения R,R′, выход в % (на аминокислоту), т. пл. в °C **I**, хлоргидрата, пикрата и пикролоната: C_6H_5, CH_3, 46, 184 (из бзл.), 137 (разл.; из сп.), 201 (из сп.), —; C_5H_{11}, CH_3, 47, масло, —, —, 190 (из сп.); C_6H_5, $COOC_2H_5$, —, 174 (из сп.), —, 187 (из воды), —; C_6H_5, C_2H_5, 53, 170 (из бзл.), —, 203 (из сп.), —, оксалат, 197 (из воды); C_6H_5, $CH_2COOC_2H_5$, 37, 98 (из бзл.), 146 (из сп.), 164 (из сп.), 212 (разл.; из сп.); C_6H_5, $(CH_2)_2COOC_2H_5$, 46, 123 (из бзл.), 170 (из сп.), 188 (из сп.), 186 (из сп.); C_6H_5, CH_2OH, 10, 170 (из сп.), —, —, 230 (из сп.); C_6H_5, C_6H_5, 31, 189 (из бзл.), 273 (разл.; из сп.), 193 (из сп.), —, нитрат, 115 (из сп.); C_6H_5, $CH_2C_6H_5$, 33, 166 (из сп.), 112 (из водн. ацетона-эф.), 172 (из сп.), 133 (из сп.), оксалат, 140 (из воды); C_6H_5, $CH_2C_6H_4OH$, 34, 245 (из бзл.), 252 (разл.; из сп.), —, —; C_6H_5, C_6H_4OH, 42, 221 (из сп.), 263 (из сп.), 222 (из сп.), 247 (разл.; из сп.); C_6H_5, CH_2COOH, —, —, 202 (из воды), —, —; C_6H_5, $(CH_2)_2COOH$, —, —, 144 (разл.; из воды), —, —; C_5H_{11}, C_6H_5, —, —, 129 (из сп.), —, 167 (из сп.). оксалат, 148 (из сп.). 0,01 моля **IV** с 0,01 моля **IIIa** и 0,02 моля лед. CH_3COOH нагревают (~100°, 3 часа), прибавляют воду и NaOH и получают V; пикролонат, т. пл. 139° (из сп.). **V** нагревают 0,5 часа с 4 *мл* 5 н. HCl, прибавляют воду, р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, экстрагируют эфиром, подщелачивают NaOH и извлекают **Ia** эфиром, выход 85%, т. пл. 148° (из бзл.); хлоргидрат, т. пл. 154° (из сп.). Аналогично получают: 2-пентилглиоксалин (**VI**), выход 75%; пикролонат, т. пл. 190° (из ацетона); 1-метил-**VI**, выход 33%, масло, пикролонат, т. пл. 146° (из сп.); 1-метил-Ia, выход 42%, масло; хлоргидрат, т. пл. 178° (из сп.); пикрат, т. пл. 135° (из сп.). М. Линькова

36246. **О значении растворителей при синтезе барбитуровых кислот с алкоголятами натрия в качестве конденсирующего средства. Аспелунд, Браскен, Линд** (Über die Bedeutung der Lösungsmittel bei der Cynthese von Barbitursäuren mit Natriumalkoholaten als Kondensationsmittel. Aspelund Helge, Braskén Carl, Lindh Lennart. Acta Acad. aboensis Math. et phys., 1956, **20**, № 9, 1—5 S.) (нем.)

Изучено влияние метилового (I), этилового, пропилового, изопропилового (**II**), изобутилового и изоамилового спиртов на конденсацию $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (**III**), этил-**III** (**IV**), фенил-**III** (**V**) и диаллил-**III** (**VI**) с мочевиной (**VII**), метилацетил-**VII** (**VIII**), метил-**VII** (**IX**), фенил-**VII** (**X**) и метилфенил-**VII** (**XI**). При условии тщательного обезвоживания спиртов, природа р-рителя во многих случаях (напр., при конденсации **III** и **IV** с **X** или **V** с **VIII**) не влияет на исход р-ции. В других случаях (напр., при конденсации **IV** и **VI** с **VIII**) применение изоспиртов, как правило, приводит к более низкому выходу барбитуровых к-т. Единственным исключением, когда применение изоспирта благоприятствует течению р-ции, является конденсация **V** с **XI**: выход N-метил-N′,5-дифенилбарбитуровой к-ты при конденсации в среде **II** составляет 36%, против 32% при конденсации в среде **I**. Весьма плохо (с выходом 41%) протекает в среде **II** конденсация **VI** с **IX**. Установлено также, что конденсация **VI** с **IX** протекает значительно лучше, чем с **VII**. А. Травин

36247. **Исследование галоидированных оксифеназинов. Ганьон, Кирстед, Ньюболд** (Study of halogenated hydroxyphenazines. Gagnon Paul E., Keirstead Karl F., Newbold Brian T.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 12, 1423—1433 (англ.)

Химическими р-циями, УФ- и ИК-спектрами (приведены кривые) показано, что галоидоксифеназины, полученные ранее (ссылка не приведена) восстановлением галоидированных нитробензолов, имеют строение 1-хлор-2(или 3),6,8-триокси-(I), 1,4,9-трихлор-2(или 3),6,8-триокси-(II), 1,4,9-трихлор-2(или 3, или 8), 6-диокси-(III) и 1-бром-2(или 3),6,8-триокси-(IV)-дигидрофеназинов. При восстановлении **I** H_2 в спирте над 5%-ным $Pd/SrCO_3$ или $Na_2S_2O_3$ в щел. р-ре получают $C_{12}H_{11}ON_2Cl$, выход 93 и 40% соответственно, т. пл. 185° (из сп.). Окисление **I** перборатом Na в лед. CH_3COOH приводит к 5,10-диокиси хлортриоксифеназина (**V**), выход 75%, т. пл. 179—180° (из сп.); при окислении 2 *г* в 100 *мл* лед. CH_3COOH 10 *мл* 30%-ной H_2O_2 (50°, 16 час.) выход **V** равен 95%. **V** с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa дает моноацетильное производное, т. пл. 126,5—127,5° (из сп.), а при кипячении 24 часа в $(CH_3CO)_2O$ разлагается с образованием $C_{14}H_9O_4N_2Cl$, т. пл. 270—271° (из сп. и бзл.). При метилировании **I—III** $(CH_3)_2SO_4$ в р-ре NaOH получают: диметильные производные **I** и **III**, т. пл. 172—173° (из сп.) и 97—98° (из сп.), соответственно, и монометильное производное **II**, т. пл. 118—119° (из водн. сп.). К 0,5 *г* **I** в 5 *мл* безводн. пиридина прибавляют 2 *г* $(CH_3CO)_2O$, кипятят 5 мин., выливают в 50 *мл* воды, осадок промывают 2%-ной HCl и фракционированной кристаллизацией из спирта получают моно-, ди- и триацетильные производные, т. пл. 177—178°, 209—210° и 164—165° соответственно; диацетил-II [получен с CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$], т. пл. 201—202° (из сп.); моноацетил-III [получен с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa], т. пл. 101°; моноацетил-**IV**, т. пл. 158—159°. Обработкой **I** в безводн. пиридине C_6H_5COCl получают тетрабензоил-I, т. пл. 121—122° (из сп.); соли **I**: хлоргидрат (сухой HCl в C_6H_6), т. пл. 200° (из водн. сп.); сульфат, т. пл. 126—127° (из сп.); перхлорат, т. пл. 117—118° и пикрат, т. пл. 146—147°. **I** в CCl_4 с Br_2 дает монобром-I, выход 73%, т. пл. 197—198°; мононитрозо-I (из **I** и $NaNO_2$ в разб.

H_2SO_4), выход 65%, т. пл. 141° (из сп.). При нитровании I смесью равных объемов конц. HNO_3 и H_2SO_4 (т-ра $< 25°$ и несколько минут $< 40°$) получают мононитро-I, выход 62%, т. пл. 75—76° (из сп.). Перегонка с Zn-пылью или термич. разложение **I—IV** приводят к образованию феназина. Б. Дубинин

36248. Синтез некоторых новых трициклических небензоидных гетероциклов. Мейтлис (The synthesis of some new tricyclic non-benzenoid heterocycles. Maitlis P. M.), Proc. Chem. Soc., 1957, Dec., 354—355 (англ.)

Конденсацией 2,3-диметил-7-аминоиндола с ацетилацетоном (I) в конц. HCl получен хлоргидрат 2,4,6,7-тетраметил-1,4-диазепино-(3,1-h, i)-индола (**II, IIa** основание), выход 88%, т. пл. 353—355° (разл.; из пиридина); **IIa** получают обработкой **II** спирт. KOH, т. пл. 213—213,5°, $pK_a \sim 5{,}1$ (в 50%-ном сп.). Приведены данные УФ-спектров в спирте и H_2SO_4. При конденсации 5,6-диамино-2-диметилбензимидазола с I в лед. CH_3COOH получен пурпурного цвета ацетат, который с NH_4OH дает основание $C_{13}H_{14}N_4$, выход $\sim 100\%$, т. пл. $> 300°$ (возгонка при 270°/0,01 *мм*), вероятно, 1,7- или 1,9-дигидро-2,4,8-триметил-1,4-диазепино-(2,3-f)-бензимидазол; однако попытка дегидрировать Ag-соль основания действием Br_2 не удалась. Б. Дубинин

36249. Реакция антипирина с гексаметилентетрамином в ледяной уксусной кислоте. Боденд орф, Нимейц (Die Umsetzung von Antipyrin mit Hexamethylentetramin in Eisessig. Bodendorf K., Niemeitz Peter), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 10, 494—509 (нем.)

Для получения 4-антипиринальдегида (I) антипирин (II), 4-диметиламинометилантипирин (**III**) и его йодметилат (**IIIa**) подвергнуты р-ции с гексаметилентетрамином (IV) в условиях, описанных Снайдером (Snyder R. R. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5110). При этом **I** удалось синтезировать только из **IIIa**. Из **II** и **III** образовалось соединение (**V**), которому на основании данных анализа, ИК-спектра и результатов деструктивного окисления приписано строение 1-фенил-2,5′-диметилпиридино-3′,4′ : 3,4-пиразолона-5. Термич. разложение (ТР) йодметилата **V** (**Va**) приводит к отщеплению CH_3J и образованию основания (**VI**), изомерного **V**, не образующего, в отличие от **V**, устойчивых солей с к-тами. При ТР йодэтилата **V** (**Vб**) также отщепляется CH_3J и получается соединение (**VII**). **VI** приписано строение 1-фенил-1′,5′-диметилпиридино-3′,4′ : 3,4-пиразолона-5, **VII** — строение 1-фенил-1′-этил-5′-метилпиридино-3′,4′ : 3,4-пиразолона-5. При окислении $Ca(MnO_4)_2$ **V** дал 5-метил-4-(бензолазо)-никотиновую к-ту (**VIII**). При восстановлении **VIII** действием Zn и лед. CH_3COOH (**IX**) образовался 1-фенил-5-метилпиридино-3′,4′ : 3,4-пиразолон-5 (**X**). Действием 86%-ной HNO_3 **V** в зависимости от условий превращается в 1-*п*-нитрофенил-2,5′-диметилпиридино-3′,4′ : 3,4-пиразолон-5 (**XI**) или 1-*п*-нитрофенил-2-нитрометил-5′-метилпиридино-3′,4′ : 3,4-пиразолон-5 (**XII**) или 5-метил-4-(*п*-нитрофенилазо)-никотиновую к-ту (**XIII**). При каталитич. гидрировании **XIII** расщепилась на *п*-фенилендиамин (**XIV**) и 4-амино-5-метилникотиновую к-ту (**XV**), которая через соль диазония превращена в 4-окси-5-метилникотиновую к-ту (**XVI**), выход 75%, т. пл. 315—320° (разл.; из воды-ацетона), идентифицированную в виде 4-окси-3-метилпиридина (**XVII**). Для идентификации **XV**, кроме того, превращена в 4-амино-3-метилпиридин (**XVIII**). 3,75 *г* **IIIa** нагревают в 15 *мл* **IX** с 1,4 *г* **IV** до начала р-ции, дают кипеть 2 мин., быстро охлаждают, разбавляют 10 *мл* воды и извлекают $CHCl_3$ **I**, выход 30%. 38 *г* **II**, 28 *г* **IV** и 50 *мл* **IX** нагревают 1—2 мин., по окончании наступающей сильно экзотермич. р-ции кипятят еще 2 мин. и понемногу приливают 40%-ный р-р KOH до выделения темно-бурого масла, затвердевающего через ~ 12 час; выход **V** 12—13 *г* (неочищ.), т. пл. 154—157° (из воды и из лигр.; здесь и далее определение производилось в аппарате Кофлера); хлоргидрат, т. пл. 198—201° (разл. с предварительным частичным плавлением, начиная с 175°; из сп.-этилацетата); бромгидрат, т. пл. 208—212° (разл.; из сп.); йодгидрат (**Vв**), т. пл. 196—200° (разл.; из CH_3OH); нитрат, т. пл. 175—179° (разл.; из CH_3OH). 0,48 *г* **V** в 10 *мл* этилацетата кипятят 2 часа с 1 *мл* CH_3J и через 12 час. отделяют **Va**, т. пл. 210—212° (разл.; из CH_3OH). Аналогично получают **Vб**, т. пл. 199—200° (разл.; из CH_3OH-этилацетата). 3 *г* **Va** нагревают 40 мин. при 255—260° (т-ра бани), растирают с водой, нейтрализуют $NaHCO_3$, осадок растворяют в конц. HCl, фильтруют, фильтрат подщелачивают и получают **VI**, выход $\sim 80\%$ (неочищ.), т. пл. 259—261° (из ацетона + + 10% CH_3OH). ТР 3 *г* **Vв** (25 мин. при т-ре бани 220°) также приводит к **VI**, выход $\sim 80\%$. **Vб** при ТР в условиях, указанных для **Va**, дает **VII** с выходом 65—70%, т. пл. 253—255° (из ацетона + 10% CH_3OH). 4,8 *г* **V** растворяют в 50 *мл* 2 н. H_2SO_4, прибавляют 15 *г* MnO_2, через 48 час. приливают за 48 час. водн. р-р 12 *г* $Ca(MnO_4)_2$ и после подщелачивания выделяют из фильтрата **VIII**, выход 60—70%, т. пл. 206—210° (разл.; из диоксана). 1 *г* **VIII** гидрируют в 15 *мл* 2 н. NaOH над Pd/C, фильтруют в токе N_2 и выделяют из фильтрата ~ 1 *г* 5-метил-4-бензолгидразоникотиновой к-ты, разлагается от 300°, не плавясь, в щел. р-ре быстро превращается в **VIII**. К р-ру 0,5 *г* **VIII** в 20 *мл* **IX** при нагревании на водяной бане понемногу присыпают Zn-пыль, нагревают еще 1—1,5 часа, фильтрат упаривают и разбавляют водой, осадок кипятят с водой и переосаждают из р-ра в NaOH прибавлением CH_3COOH; выход **X** 0,45 *г*, т. пл. 276—280°. К р-ру 0,5 *г* **X** в 5 *мл* 2 н. NaOH прибавляют 0,3 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и нагревают 30 мин. на водяной бане, получают **VI**, выход 80%. 0,6 *г* **X** в 10 *мл* CH_3OH нагревают 2 часа при 160° с 1 *г* CH_3J и получают **Va**, выход $\sim 50\%$. 3 *г* порошкообразного **V** прибавляют за 20 мин. к 20 *мл* холодной 86%-ной HNO_3 при охлаждении льдом (при изменении прописи может произойти взрыв), через 40 мин. выливают на 20—30 *г* льда, подщелачивают Na_2CO_3, кипятят 5 мин. и отфильтровывают в горячем состоянии **XI**, выход $\sim 85\%$, т. пл. 180—182° (из диоксана); нитрат (из **XI** и безводн. HNO_3 в ацетоне), т. пл. 196—198° (из воды). 0,57 *г* **XI** гидрируют 2 часа в 10 *мл* лед. CH_3COOH над Pd/C и из фильтрата выделяют 1-*п*-аминофенил-2,5′-диметилпиридино-3′,4′ : 3,4-пиразолон-5 (**XIX**), т. пл. 284—288° (разл.; из 80%-ного CH_3OH); ацетильное производное, т. пл. 238—239° (из воды-*изо*-C_3H_7OH). Действием 10 *мл* 86%-ной HNO_3 на 1 *г* **V** ($\sim 20°$, 5 час.) получают **XII**, выход $\sim 45\%$, т. пл. 248—252° (из диоксана). Аналогичным образом **XII** получают из **XI** с выходом $\sim 50\%$. **XII** при каталитич. восстановлении в условиях получения **XIX** дает 1-*п*-аминофенил-2-аминометил-5′-метилпиридино-3′,4′ : 3,4-пиразолон-5, т. пл. 279—282° (из 70%-ного сп.). 1,2 *г* **V** прибавляют к 25 *мл* 86%-ной HNO_3, через 12 час. выливают на лед, подщелачивают Na_2CO_3, нагревают до кипения, нерастворимый осадок извлекают кипящей водой и из объединенных фильтратов прибавлением

IX до pH 5 выделяют **XIII**, выход ~90%, т. пл. 232—236° (разл.; из диоксана). Р-р 1,45 *г* **XIII** и 1 *г* Na_2CO_3 в 20 *мл* воды гидрируют над Pd/C и из фильтрата извлекают $CHCl_3$ **XIV** либо после гидрирования реакционную смесь без доступа O_2 воздуха нагревают, фильтруют и прибавляют **IX** до pH 5; выход **XV** ~50%, т. пл. 300—302° (безводная; кристаллизуется из воды в виде дигидрата). 0,5 *г* **XVI** нагревают с 10 *мл* 36%-ной HCl (250°, 4 часа), упаривают и из хлоргидрата **XVII**, т. пл. 190—192°, выделяют XVII, выход 70%, т. пл. 76—78° (из этилацетата; т-ра плавления в капилляре 96—98°). 1 *г* дигидрата XV нагревают 6—7 мин. при 310°, обрабатывают р-ром NaOH и извлекают эфиром **XVIII**, выход ~80%, т. пл. 107—108° (из лигр.-бзл.). Г. Браз

36250. **Исследование производных пиридина. Сообщение I. Исследование в ряду цинхомероновой кислоты. Риди, Кекки** (Ricerche sopra derivati della piridina. Nota I. Ricerche nella serie cincomeronica. Ridi Mario, Checchi Silvio), Ann. chimica, 1957, 47, № 6, 728—742 (итал.)

Исследованы продукты гидролитич. расщепления этиловых эфиров (**Ia—в**) 3-этил- (**IIa**), 3-фенил- (**IIб**) или 3-*n*-этоксифенил-(**IIв**)-1,6′-диметил-2,6-дикетогексагидропиримидино- (4,5 -2′,3′)- пиридинкарбоновых-4′ к-т. При кипячении **Ia** в течение 5 мин. с 30%-ным KOH и последующем подкислении охлажд. р-ра HCl получается разделяемая кристаллизацией из спирта смесь **IIa**, т. пл. 275° (из CH_3COOH) (образующейся также при кислотном гидролизе **Ia**), с в-вами, которым приписано строение 2′,5′- дикето-2 -этиламино- 1′,6-диметилпиридо- (3′,4′-4,3)-пирролидина (**III**), т. пл. 120° (из сп.), 2-этиламино-6-метилпиридиндикарбоновой-3,4 к-ты (**IV**), т. пл. 230° (из CH_3COOH), и 3-метиламида **IV**, т. пл. 220°. При кратковременном нагревании **Iб,в** с 30%-ным KOH образуются **IIб,в**, а при более длительном — аналогичные **III** и **IV** 2-анилино-(**V**) [т. пл. 145° (из CH_3OH)] и 2-*n*-этоксифениламино-[т. пл. 185° (из CH_3COOH)]-2′5′-дикето-1′,6-диметилпиридо-(3′,4′-4,3)-пирролидины и 2-анилино-(**VI**) [т. пл. 225° (из сп.)] и 2-*n*-этоксифениламино-[т. пл. 213° (из сп.)]-6-метилпиридиндикарбоновые-3,4 к-ты. **IIб** при кипячении (2 часа) в спирте с небольшим избытком $N_2H_4 \cdot H_2O$ превращается в 2,3-дигидро-5-анилино-7-метилпиридо-[3,4-d]-пиридазиндион-1,4 (**VII**), т. пл. 365° (из CH_3COOH), образующийся также при нагревании **V** или **VI** с $N_2H_4 \cdot H_2O$ в CH_3COOH, в воде или спирте. **VI** при кипячении (3 часа) с CH_3COOH и гидразобензолом или при нагревании без р-рителя (20 мин., 250°) дает 2,3-дифенилпроизводное **VII**, т. пл. 355 , также превращающееся в **VII** при нагревании с $N_2H_4 \cdot H_2O$. Конденсацией (30 мин., 120°) 6-имино- или 1-метил-6-имино-2-тиобарбитуровых к-т с ацетонщавелевым эфиром (**VIII**) в присутствии P_2O_5 синтезированы соответственно этиловый эфир (IX), т. пл. 230° (из CH_3COOH), 2-тио-6-кето-6′-метилгексагидропиримидино- (4,5- 2′,3′) - пиридинкарбоновой-4′ к-ты (**X**), т. пл. 345° (из CH_3COOH), и этиловый эфир 2-тио-6-кето-3,6′-диметилгексагидропиримидино-(4,5-2′,3′)-пиридинкарбоновой-4′ к-ты (**XI**), т. пл. 202° (из сп.). **IIб,в**, **X** и 1,3-диметил-2,6-дикето-6′-метилгексагидропиримидино- (4,5-2′,3′) -пиридинкарбоновая-4′ к-та декарбоксилированы при 360—380° в 3-фенил-1,6′-диметил-2,6-дикето-(**XII**) [т. пл. 215° (из сп.)], 3-*n*-этоксифенил-1,6′-диметил-2,6-дикето-(**XIII**) [т. пл. 200° (из CH_3COOH)], 2-тио-6-кето-3,6′-диметил-(XIV) [т. пл. 310°) (из CH_3COOH)] и 1,3-диметил-2,6-дикето-6′-метил-(**XV**) [т. пл. 160° (из сп.)]-гексагидропиримидино-(4,5-2′,3′)-пиридины соответственно. Попытки получения производных цинхомероновой к-ты нагреванием **IX—XV** с 30%-ным KOH оказались безуспешными. Получен анилид **IIб**, т. пл. 300°. 1,2 *г* 1-этил-6-иминобарбитуровой к-ты, 2 *г* P_2O_5 и 2 *г* **VIII** нагревают 1 час при 120° и получают этиловый эфир 3-этил -2,6- дикето- 6′- метилгексагидропиримидино-(4,5-2′,3′)-пиридинкарбоновой-4′ к-ты, т. пл. 180° (из сп.), которую метилируют $(CH_3)_2SO_4$ в 10%-ном KOH в **Ia**, т. пл. 140°. Приведена кривая УФ-спектра **VII**. Д. Витковский

36251. **Изучение синтеза пуринов нуклеиновых кислот и родственных соединений. I. Синтез гипоксантина. Мидзуно, Уэда, Кобаяси, Симидзу, Мураками** (Mizuno Yoshihisa, Ueda Tohru, Kobayashi Michiko, Shimizu Yuzuru, Murakami Toshitaka), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 6, 686—688 (японск.; рез. англ.)

Сравнительно изучены 8 путей синтеза гипоксантина (**I**) из 4-амино-2-меркаптопиримидинола-6 (**II**). Лучшие результаты по выходу и удобству работы получены при циклизации 5-амино-**II** (**III**) в 2-меркапто-**I** (**IV**) и обессеривании последнего скелетным Ni. Получены следующие выходы по стадиям синтеза: **II** → 5-нитрозо-**II** (**V**) ~ 100%; **II** → 5-фенилазо-**II** (**VI**) 90%; **II** → 5-нитро-**II** (**VII**) 95%; **V** → **III** 86,5%; **VI** → **III** 80%; **VII** → **III** 72,5%; **II** → 4-аминопиримидинол-6 (**VIII**) 95%; **VIII** → 5-нитрозо-**VIII** (**IX**) 90%; **VIII** → 5-фенилазо-**VIII** (**X**) 90%; **VIII** → 5-нитро-**VIII** (**XI**) 94%; **IX** или **X** → 5-амино-**VIII** (**XII**) 30%; **XI** → **XII** 67%; **III**·0,5 H_2SO_4 → **XII** 70%; **III**·0,5 H_2SO_4 → **IV** 86,5%; **XII**·0,5 H_2SO_4 → **I** 80%; **IV** → **I** 68%. П. Соков

36252. **Птеридины. I. О 2,4-диоксотетрагидроптеридине. II. О 7-окси- и 7-окси-6-метил-2,4-диоксотетрагидроптеридине. III. О 2,4,6-триоксогексагидроптеридине и его 7-метилпроизводном. IV. О 7-окси-2,4-диоксотетрагидроптеридинкарбоновой-6 кислотах. V. О 2,4,6-триоксогексагидроптеридинкарбоновой-7 кислотах. VI. О 2,4,6,7-тетраоксооктагидроптеридине. Пфлейдерер** (Pteridine. I. Über 2,4-Dioxo-Tetrahydropteridine. II. Über 7-Hydroxy- und 7-Hydroxy-6-methyl-2. 4-dioxo-tetrahydropheridine. III. Über 2,4,6-trioxo-hexahydropteridine und die homologen 7-Methyl-Derivate. IV. Über 7-Hydroxy-2,4-dioxo-tetrahydropteridin-carbonsäuren — (6). V. Über 2,4,6-Trioxo-hexahydropteridin-carbonsäuren — (7). VI. Über 2,4,6,7-Tetraoxo-oktahydropteridine. Pfleiderer Wolfgang), Chem. Ber., 1957, 90, № 11, 2582—2587; 2588—2603; 2604—2616; 2617—2623; 2624—2631; 2631—2638 (нем.)

I. Синтезированы некоторые птеридины (**I**) для изучения строения нейтр. молекулы люмазина (**II**) в водн. среде и для определения последовательности ионизации H-атомов **II**. Сходство кривых УФ-спектров **II**, 2,4-диметокси-**I** и 1,3-диметил-2,4-диоксотетрагидро-**I** (**III**) не дает возможности однозначного заключения о строении **II** как 2,4-диокси-**I** или 2,4-диоксотетрагидро-**I** (**IIa**). Предположение о смешанной лактам-лактимной конфигурации **II** было исключено, так как 3-метил-2-метокси-4-оксодигидро-**I** имеет совершенно другой характер спектра. При метилировании **II** в эфире-CH_3OH действием CH_2N_2 легко получается **III** свободный от O-метилпроизводного, как показывает хроматография на бумаге; на основании этого и аналогии с урацилом **II** приписывается строение **IIa**. Сходство УФ-спектров моноаниона **IIa**, 3-метил-**IIa** и отличие от спектра 1-метил-**IIa** (при pH10) позволяет утверждать, что ионизация H-атома **IIa** идет в начале у $N_{(1)}$, а затем у $N_{(3)}$. Этот вопрос не мог быть решен на основе констант ионизации, так как величины p*K* у последних трех в-в мало отличаются друг от друга. 1 *г* хлоргидрата 3-метил-4,5-диаминоурацила (**IV**, основание **IVa**) и 1,5 *г* глиоксальсернистокислого Na (**V**) в 20 *мл* 0,5 н. HCl кипятят 1 час, осветляют углем и упаривают досуха, получают 0,4 *г* 1-метил-**IIa**, т. пл.

290—291° (возгонка в вакууме при 290°; из воды). 1 *г* хлоргидрата 1-метил-4,5-диаминоурацила (**VI**, основание **VIa**) с 1,5 *г* **V** в 20 *мл* воды кипятят 15 мин. и отделяют 0,5 *г* 3-метил-**IIa**, т. пл. 332° (из воды). В р-р 1,7 *г* 1-метил-2-метокси-4,5-диамино-6-оксодигидропиримидина (**VII**) в 50 *мл* абс. CH_3OH пропускают газообразный глиоксаль (из 3 *г* полиглиоксаля и 15 *г* P_2O_5), кипятят 10 мин. и сразу отфильтровывают 0,7 *г* глиоксаль-*бис*-**VII**, т. пл. 235° (из сп.); из маточного р-ра выделяют 0,5 *г* 3-метил-2-метокси-4-оксодигидро-**I**, т. пл. 190° (из воды). 3 *г* 5-нитро-2,6-диметокси-4-аминопиримидина в 270 *мл* абс. CH_3OH гидрируют в присутствии 3 *г* скелетного Ni, упаривают, пропускают 50 *мл* глиоксаля (из 4 *г* полиглиоксаля) и отделяют 1,8 *г* глиоксаль-*бис*-(2,6-диметокси-4,5-диаминопиримидина), т. пл. 229° (разл.; из сп.), маточный р-р упаривают и получают 0,6 *г* 2,4-диметокси-**I**, т. пл. 200° (из воды). Из 1 *г* **IIa** в 75 *мл* абс. CH_3OH и эфирного р-ра CH_2N_2 получают 0,75 *г* **III**, т. пл. 200°.

II. Разработан метод получения 7-окси-**IIa**, свободных от изомерных в-в, путем конденсации 4,5-диаминоурацилов с $C_2H_5OCH(OH)COOC_2H_5$ (**VIII**) и последующим нагреванием промежуточных оснований Шиффа $CONRCONR'C(NH_2)=CN=CHCOOC_2H_5$ (**IXa** $R = R' = H$; **б** $R = H$, $R' = CH_3$; **в** $R = CH_3$, $R' = H$) в 1 н. $NaHCO_3$. Предложен также новый путь синтеза чистого 7-окси-6-метил-**IIa**. Физ. исследования показали, что 7-оксигруппы этих производных **I** в водн. р-рах преимущественно существуют в лактимной форме. 2,8 *г* 4,5-диаминоурацила (**X**) в 250 *мл* воды встряхивают 30 мин. с 4 *г* **VIII** и получают 3,5 *г* **IXa**, разлагаются при 235°. Аналогично из 3,1 *г* **IVa** получают 4,4 *г* **IXб**, т. пл. 225° (из сп.); из 1,6 *г* **VIa** получают 2,1 *г* **IXв**, т. пл. 231° (разл.; из сп.), и из 1,8 *г* 1,3-диметил-5-амино-4-метиламиноурацила (**XI**) образуется 1,7 *г* $CON(CH_3)CON(CH_3)C(NHCH_3)=CN=CHCOOC_2H_5$ (**XII**), т. пл. 186° (из сп. или воды). 3 *г* **IXa** в 75 *мл* 1 н. $NaHCO_3$ кипятят 30 мин., прибавляют 75 *мл* воды, осветляют углем и р-р по каплям прибавляют в 200 *мл* кипящей 0,5 н. HCl и отделяют 2,2 *г* 7-окси-**IIa**, т. пл. > 350° (из воды). Аналогично из 3 *г* **IXб** получают 2,2 *г* 1-метил-7-окси-**IIa**, т. пл. > 340° (из воды); из 3 *г* **IXв** (5 н. HCl) получают 2 *г* 3-метил-7-окси-**IIa**, т. пл. > 340° (из воды). Подобно ранее описанному методу (РЖХим, 1956, 29030), синтезирован 1,3-диметил-7-окси-**IIa**, т. пл. 264° (моногидрат). 1,2 *г* **XII** при кипячении (2 часа) в воде дают 0,5 *г* 1,3,8-триметил-2,4,7-триоксогексагидро-**I**, т. пл. 220° (из сп.) 1,2 *г* 5-нитрозо-4-метиламиноурацила восстанавливают $Na_2S_2O_4$ в щел. р-ре, подкисляют CH_3COOH, прибавляют 1,5 *г* **VIII**, через 30 мин. осадок кипятят 15 мин. в 30 *мл* 1 н. $NaHCO_3$, р-р полученного осадка Na-соли в 50 *мл* воды по каплям прибавляют в разб. кипящую HCl и получают 0,7 *г* 8-метил-2,4,7-триоксогексагидро-**I**, т. пл. > 340° (из воды). 1 *г* 1,3-диметил-7-окси-**IIa** в CH_3OH метилируют эфирным р-ром CH_2N_2 и выделяют 0,4 *г* 1,3-диметил-7-метокси-**IIa**, т. пл. 195—196° (из воды). Из 2,8 *г* 2,4,5-триамино-6-оксипиримидина и 5 *мл* **VIII** в теплой воде получают 4,1 *г* этилового эфира 2,4-диамино-6-оксипиримидиназометинкарбоновой-5 к-ты, которую кипятят 10 мин. в 82 *мл* 0,5 н. $NaHCO_3$ и выделяют 2 *г* чистого изоксантоптерина. Из 1,4 *г* **X** в 50 *мл* воды и 1 *г* $CH_3COCH_2COOCH_3$ (**XIII**) (кипячение 15 мин.) получают 1,2 *г* 7-окси-6-метил-**IIa**, т. пл. >340° (из воды). Также из 3,1 *г* **IVa** получают 2,8 *г* 1,6-диметил-7-окси-**IIa**, т. пл. 330° (разл.; из воды), и из 0,8 *г* **VIa** получают 0,5 *г* 3,6-диметил-7-окси-**IIa**, т. пл. >340° (из воды). 1,2 *г* 5-нитрозо-4-метиламиноурацила восстанавливают $Na_2S_2O_4$, подкисляют CH_3COOH, добавляют 1,5 *г* **XIII**, кипятят 15 мин. и получают 0,7 *г* 6,8-диметил-2,4,7-триоксогексагидро-**I**, т. пл. >340° (из воды). Из 1,8 *г* **XI** в 20 *мл* воды и 1,2 *г* **XIII** получают 0,4 *г* 1,3,6,8-тетраметил-2,4,7-триоксогексагидро-**I**, т. пл. 253° (возгонка в высоком вакууме при 200°; из сп.). 1,1 *г* 1,3,6-триметил-7-окси-**IIa** в CH_3OH метилируют эфирным р-ром CH_2N_2 и получают 1,0 *г* 1,3,6-триметил-7-метокси-**IIa**, т. пл. 241° (из воды). Из 1,4 *г* 2,4,5-триметиламино-6-оксипиримидина и 1 *г* **XIII** в воде (кипячение 20 мин.) выделяют 0,8 *г* 6-метилизоксантоптерина, т. пл. > 350° (переосаждение 1 н. HCl из горячей щелочи).

III. Описаны методы получения 2,4,6-триоксогексагидро-**I** (**XIV**) и его 3-метил-, 1,3-диметил- и 7-метилпроизводных. На основании УФ-спектров, величин pK и окраски флуоресценции нейтр. молекулам полученных в-в в водн. р-рах приписывается структура трилактамов. К 6 *г* сульфата **X** в 80 *мл* 78%-ной H_2SO_4 прибавляют при 90° 6,6 *г* **VIII**, через 2 мин. охлаждают, выливают в 300 *мл* воды и осадок **XIV** очищают через K-соль, выход 3,2 *г*. т. пл. > 340° (из воды). Аналогично из **VI** получают 3-метил-**XIV**, т. пл. >350°, и из 6 *г* 3-метил-**VI** получают 2,4 *г* 1,3-диметил-**XIV** (время р-ции 8 мин.), т. пл. 300° (из воды). 0,5 *г* 1-метил-2,4,6,7-тетраоксооктагидро-**I** в 10 *мл* воды при восстановлении 10 *г* 4%-ной амальгамы Na дает 0,3 *г* 1-метил-2,4,6-триоксооктагидро-**I**, т. пл. >350° (из воды), который (0,25 *г*) при окислении 0,1 н. $KMnO_4$ в 0,1 н. NaOH переходит в 0,1 *г* 1-метил-**XIV**, т. пл. 335—338° (разл.; из воды). 11,5 *г* 1,3-диметил-4-хлорурацила в 18 *мл* $HCON(CH_3)_2$ смешивают при 70° с 14 *г* $H_2NCH_2COOC_2H_5$ в 15 *мл* спирта, выдерживают (70°, 5 мин. и 25—30°, 2 дня) и получают 6,8 *г* 1,3-диметил-4-карбэтоксиметиламиноурацила (**XV**), т. пл. 183—184° (из *н*-C_4H_9OH). 7,2 *г* **XV** и 15 *г* CH_3COONa в 150 *мл* лед. CH_3COOH при 0° смешивают с р-ром *n*-$ClC_6H_4N_2Cl$ (из 4 *г* *n*-хлоранилина), добавляют 2 н. NaOH до pH 6, размешивают (20°, 12 час.) и отделяют 9,1 *г* 5-(*n*-хлорбензолазо)-**XV**, т. пл. 157—159° (твердеет при 160°; из сп.). 4 *г* последнего в 40 *мл* лед. CH_3COOH восстанавливают при 90° 3 *г* Zn-пыли и выделяют 1,1 *г* 1,3-диметил-2,4,6-триоксооктагидро-**I** (**XVI**), т. пл. 320° (разл.; из воды); тот же выход получают при восстановлении над скелетным Ni в автоклаве. 0,5 *г* **XVI** при окислении 0,2 н. $KMnO_4$ в 0,2 н. NaOH дает 0,2 *г* 1,3-диметил-**XIV**, т. пл. 300° (из воды), который с CH_2N_2 образует 0,2 *г* 1,3-диметил-6-метокси-**IIa** (**XVII**), т. пл. 224° (из воды); при метилировании 2,1 *г* в-ва $(CH_3)_2SO_4$ в 1 н. NaOH кроме 0,4 *г* **XVII** выделяют дробной кристаллизацией 0,3 *г* 1,3,5-триметил-**XIV**, т. пл. 180—181° (из воды). 5 *г* хлоргидрата **X** в 400 *мл* 1 н. HCl и 8 *г* этилового эфира ацетонощавелевой к-ты (**XVIII**) (кипячение 30 мин.) дают 2,5 *г* 7-ацетокси-**XIV**, который кипятят 1 час в 75 *мл* 2 н. NaOH и выделяют 1,2 *г* 7-метил-**XIV**, т. пл. >340° (из воды). 1,5 *г* **IVa** и 1,8 *г* **XVIII** в 5 *мл* лед. CH_3COOH и 45 *мл* воды кипятят 1 час и получают 0,3 *г* 1-метил-7-ацетонил-**XIV**, который с 2 н. NaOH переходит в 0,15 *г* 1,7-диметил-**XIV**, т. пл. 315° (разл.; из воды). 1,9 *г* **VI** и 2 *г* **XVIII** в 40 *мл* воды кипятят 30 мин. и выделяют 1,7 *г* 3-метил-7-ацетонил-**XIV**, который превращают в 1,2 *г* 3,7-диметил-**XIV**, т. пл. >340°. Аналогично **XV**, применяя этиловый эфир аланина (50°, 6 час.), получают 1,3-диметил-4-[(α-карбэтоксиэтил)-амино)]-5-(*n*-хлорбензолазо)-урацил, т. пл. 175° (из толуола; твердеет при 183—184°), который (3 *г*) при гидрировании в спирте (скелетный Ni, 70°, 150 *ат*) с последующим окислением 0,2 н. $KMnO_4$ в воде переходит в 0,2 *г* 1,3,7-триметил-**XIV**, т. пл. 283° (из воды).

IV. Конденсацией **X**, **IVa** и **VIa** с гидратом диэтилового эфира мезоксалевой к-ты (**XIX**) с последующим омылением продуктов р-ции получены в чистом виде 7-окси-6-карбокси-**IIa** (**XX**), 1-метил-**XX** и 3-метил-**XX**

соответственно. Физ. методами (УФ-спектром при различных pH, определения p*K*, окраски флуоресценции) доказано, что 7-оксигруппа указанных соединений, а также 1,3-диметил-**XX** полностью лактимизирована вследствие возможности образования водородной связи с соседней карбоксильной группой. 1,8 *г* **X** и 4 *г* **XIX** в 150 *мл* воды кипятят 20 мин., через много часов отделяют и нагревают 15 мин. с 50 *мл* 1 н. NaOH, разбавляют водой, р-р осветляют углем и по каплям вносят в 150 *мл* кипящей 0,5 н. HCl, получают 1,8 *г* **XX**, т. пл. >340° (из воды). Аналогично из 1,6 *г* **IVa** (омыление 0,5 н. $NaHCO_3$) получают 1,9 *г* 1-метил-**XX**, т. пл. > 340° (из воды) и из 1,6 *г* **IVa** получают 1 *г* 3-метил-**XX**, т. пл. >340° (из воды). 1,2 *г* 5-нитрозо-4-метиламиноурацила восстанавливают в щел. среде $Na_2S_2O_4$, подкисляют лед. CH_3COOH, добавляют 2 *г* **XIX** и аналогично **XX** получают 0,6 *г* 8-метил-6-карбокси-2,4,7-триоксогексагидро-**I**, т. пл. >360° (из воды). Из 2 *г* **XI** и 2,5 *г* **XIX** в 25 *мл* воды (кипячение 10 мин.) при охлаждении получают 1,8 *г* этилового эфира 1,3,8-триметил-6-карбокси-2,4,7-триоксогексагидро-**I** (**XXI** к-та), т. пл. 239°, который омыляют 1 н. $NaHCO_3$ (40°, 12 час.) и выделяют 0,9 *г* моногидрата **XXI**, т. пл. 160—162° и вторично 200—210° (разл.); безводн. к-та, т. пл. 215° (разл.; из абс. CH_3OH). 1 *г* **XI** и 1 *г* ди-Na-соли мезоксалевой к-ты в 10 *мл* воды + 1 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 5 мин., добавляют 5 *мл* 5 н. HCl, снова кипятят 15 мин. и при 0° отделяют 0,4 *г* **XXI**. 1,5 *г* 1,3-диметил-7-окси-6-карбэтокси-**IIa** в CH_3OH метилируют эфирным р-ром CH_2N_2 (из 20 *г* нитрозометилмочевины) и получают 1,1 *г* метилового эфира 1,3-диметил-7-метокси-6-карбокси-**IIa** (**XXII** к-та), т. пл. 245—246° (из воды), который также получают из 1 *г* 1,3-диметил-**XX** и CH_2N_2, выход 0,6 *г*. При омылении 0,5 *г* эфира **XXII** 1 н. $NaHCO_3$ (40°, 48 час.) выделяют 0,3 *г* **XXII**, т. пл. 210° (разл.; из воды).

V. Описаны методы получения 2,4,6-триоксогексагидроптеридинкарбоновой-7 к-ты (**XXIII**), 1-метил-**XXIII**, 3-метил-**XXIII** и их N-метиламидов. Из физ. исследований к-т вытекает, что их HO-группы вероятно существуют в форме лактамов. К-ты декарбоксилируются при 250—300° в токе N_2. На основе сходства УФ-спектров моно- и дианионов, а также близко совпадающих кривых трианионов **XXIII** и 3-метил-**XXIII** выделена следующая последовательность ионизации H: в COOH-группе, у $N_{(5)}$, $N_{(1)}$ и $N_{(3)}$. 1,4 *г* **X** и 1,8 *г* 1,3-диметилаллоксана (**XXIV**) в 50 *мл* воды кипятят 1 час, обрабатывают углем и подкисляют разб. HCl, выпадает 0,7 *г* N-метиламида **XXIII**, т. пл. >330° (разл.; из воды). 0,4 *г* амида кипятят 1 час в 20 *мл* 2 н. NaOH, подкисляют до pH 1 и отделяют 0,2 *г* моно-Na-соли **XXIII**, т. пл. >340° (из воды), которая при кипячении с полуконц. HCl дает 0,12 *г* **XXIII**, т. пл. >340°. Аналогично из 2,3 *г* **IVa** получают 1,1 *г* N-метиламида 1-метил-**XXIII**, т. пл. >340° (переосаждение из 0,1 н. NaOH), и затем ди-Na-соль 1-метил **XXIII**, т. пл. >340° (моногидрат; из 1 н. $NaHCO_3$), из которой выделяют 1-метил-**XXIII**, вспенивается при 255—257°, твердеет при 270° и разлагается при 330°. Из 1,8 *г* 1-метил-2-метилмеркапто-4,5-диамино-6-оксодигидропиримидина и 1,8 *г* **XXIV** в 60 *мл* воды (кипячение 15 мин.) при pH 1 выделяют 0,9 *г* N-метиламида 3-метил-2-метилмеркапто- 4,6- диоксотетрагидроптеридинкарбоновой-7 к-ты, т. пл. 290—291° (из воды), который (5 *г*) при кипячении 4 часа в 250 *мл* 1 н. H_2SO_4 дает 2,4 *г* N-метиламида 3-метил-**XXIII**, т. пл. 318° (из воды). 2 *г* этого амида при омылении 2 н. NaOH дают 1,2 *г* 3-метил-**XXIII**, т. пл. 350° (из воды). 2,9 *г* 2,4,5-триамино-6-оксипиримидина и 3,7 *г* **XXIV** в 400 *мл* воды кипятят 1 час, прибавляют 50 *г* K_2CO_3 и из горячего фильтрата получают 1,5 *г* метиламида ксантоптеринкарбоновой к-ты (**XXV** к-та), т. пл. 340° (из 1 н. HCl), который (2 *г*) при кипячении 1 час с 30 *мл* 2 н. NaOH дает 0,8 *г* **XXV**, т. пл. >340°. 0,1 *г* **XXV** декарбоксилируется (300°, 7 час., ток N_2) в 0,02 *г* ксантоптерина. 0,15 *г* **XXIII** (270°, 6 час., N_2) дают 0,08 *г* **XIV**, а 0,1 *г* 3-метил-**XXIII** (250°, 5 час., N_2) образуют 0,06 *г* 3-метил-**XIV**.

VI. Описан синтез частично и полностью метилированных тетраокси-**I** и на основании УФ-спектров их строение представлено как N-метильных производных 2,4,6,7-тетраоксооктагидро-**I** (**XXVI**). Обсуждается способность атомов H **XXVI** к ионизации и предлагается следующая вероятная последовательность $N_{(8)}$, $N_{(5)}$, $N_{(1)}$ и $N_{(3)}$. 1 *г* **IVa** и 7 *г* щавелевой к-ты медленно нагревают до 150° и затем в вакууме (230°, 2 часа), переосаждением из щел. р-ра получают 0,8 *г* 1-метил-**XXVI**, т. пл. > 340° (из воды). Аналогично из 1 *г* **VIa** выделяют 0,8 *г* 3-метил-**XXVI**, т. пл. > 340° (переосажденние из очень разб. р-ра в NH_4OH), и из 0,18 *г* 5-амино-4-метиламиноурацила — 0,12 *г* 8-метил-**XXVI**, т. пл. > 340°. Моногидрат 1,3-диметил-**XXVI** получен ранее описанным методом (РЖХим, 1955, 16469), 3 *г* 1,3-диметил-5-амино-4-метиламиноурацила в 24 *мл* $(COOC_2H_5)_2$ кипятят 5 мин., горячий фильтрат упаривают в вакууме, добавляют спирт и выделяют (0°, 24 часа) 0,5 *г* 1,3,8-триметил-**XXVI**, т. пл. 288—290° (из сп.). Из 1 *г* 1,3-диметил-4,5-*бис*-метиламиноурацила и 8 *мл* $(COOC_2H_5)_2$ (кипячение 2 часа) выпадает 0,1 *г* 1,3,5,8-тетраметил-**XXVI**, т. пл. 268—270° (из воды). 1 *г* 1,3-диметил-**XXVI** при метилировании CH_2N_2 в CH_3OH переходит в 0,15 *г* 1,3-диметил-6,7-диметокси-**IIa**, т. пл. 226° (из воды). Из 2 *г* 2,4,5-триамино-6-оксипиримидина и 10 *г* $(COOH)_2$ (200°, 3 часа) выделяют 1,8 *г* лейкоптерина, т. пл. >350° (переосаждение из щел. р-ра). Во всех сообщениях приведены данные R_F, p*K* и окраска флуоресценции в различных р-рителях, а также кривые УФ-спектров полученных в-в. Б. Дубинин

36253. Исследование диметилксантина. Сообщение III. Реакция 1,3-диметилксантинов с дихлоргидрином глицерина и эпихлоргидрином. Серки, Бики (Ricerche sulle dimetil-xantine. Nota III — Reazione delle 1—3-dimetil — xantine con la dicloridrine e la epicloridrina. Serchi G., Bichi G.), Farmaco. Ed. scient., 1957, **12**, № 7, 594—597 (итал.)

При р-ции Na-производных теофиллина, 8-нитро- и 8-бромтеофиллина с $\alpha\alpha'$-дихлоргидрином глицерина (**I**) в водн. среде (несколько часов при 20°, затем кипячение, 6—8 час.) образуются 1,3-*бис*-(8'-R'-теофиллин-7')-пропанолы (**II**) и 1-моно-(8'-R'-теофиллин-7')-3-хлорпропанолы-2 (**III**) [приведены кол-ва в *г* исходного теофиллина и **I**, т. пл. в °C (из сп.) и выходы в % **II** и **III**]: R = H, 2,5 (моногидрат), 1, **II**, 273—274, 24, **III**, т. пл. 143, 5; R=NO_2, 10, 4, **II**, 265, 22, **III**, не выделен; R = Br, 10, 3, **II**, 294, 28, **III**, 144—145, 21. При проведении р-ции при 10 *ат* выходы **II** повышаются до 71—74%. Хороший выход **II** (R = H) достигается также при нагревании (5 час., 130°) сухого Na-производного теофиллина с избытком **I**. Взаимодействие 2 *г* теофиллина или 3 *г* 8-бромтеофиллина с 2 *г* эпихлоргидрина (5 час., 130° и затем 40 мин. кипячения с водой) приводит к **III** с высокими выходами. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 34526. С. Завьялов

36254. Флуоресцирующие производные 1,2,3-триазола. Вступительное замечание. Ганоусек, Добаш (Fluoreskující deriváty 1,2,3-triazolu. Úvodní poznámka. Hanousek Vítězslav, Dobáš Jaroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 6, 1101—1102 (чешск.)

Вступительное сообщение к ряду работ, касающихся получения и изучения свойств некоторых производных 1,2,3-триазола. Antonín Emr

36255. Реакция уксусного и трифторуксусного ангидридов с хлоргидратами некоторых замещенных гуа-

нидинов. Кокберн, Баннард (The reaction of acetic and trifluoroacetic anhydrides with some substituted guanidine hydrochlorides. Cockburn W. F., Bannard R. A. B.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 11, 1285—1292 (англ.)

При кипячении хлоргидратов (**Iа**—**в**) гуанидина (**IIа**), циклогексилгуанидина (**IIб**) или 1-гуанилпиперидина (**IIв**) в течение 2—10 час. с $(CH_3CO)_2O$ образуются (указаны выход в % и т. пл. в °С): 2,4-диацетамидо-(**IIIа**) [40, 209—213,5 (из атилацетата)], 2-циклогексил-4-ацетамидо-(**IIIб**) [35, 188—189 (из ацетона)] и 2-пиперидино-4-ацетамидо-(**IIIв**) [20, 145—147 (из ацетона-петр. эф.)]-6-метил-1,3,5-триазины; **IIIб, в** получаются также при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ дигидрата циклогексилбигуанида (**IV**) и N,N-пентаметиленбигуанида (**V**) соответственно. При кипячении 18 час. **Iв** с $(CF_3CO)_2O$ получается смесь трифторацетата (ТФА) **IIв**, выход 22%, т. пл. 234° (разл.), трифторацетилпиперидина, выход 33%, т. кип. 75°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,3963, в-ва неустановленного строения, т. пл. 90—91°, и 2-пиперидино-4-амино-6-трифторметил-1,3,5-триазина (**VI**), т. пл. 160° (из эф.-петр. эф.), ацилирующегося при дальнейшем кипячении (1,5 часа) с $(CF_3CO)_2O$ в трифторацетат **VI** (**VII**), т. пл. 107,5—108,5°, т. возг. 80°/0,05 *мм*, при щел. гидролизе которого регенерируется **VI**. В аналогичных условиях из **Iа, б** и $(CF_3CO)_2O$ образуются ТФА **IIа**, выход 36%, т. пл. 155—158°, и *бис*-ТФА **IIа**, т. пл. 82—83,5°, или ТФА **IIб**, выход 9%, т. пл. 204—206,5°, и *бис*-ТФА **IIб**, выход 89%, т. пл. 61—62°, т. возг. 50°/0,02 *мм*, не изменяющийся при 140° и частично разлагающийся при 200°. **IV** при кипячении 18 час. с $(CF_3CO)_2O$ дает 2-циклогексил-4-амино-6-трифторметил-1,3,5-триазин, выход 50%, т. пл. 165—168° (из эф.-лигроина), превращающийся при дальнейшем нагревании с $(CF_3CO)_2O$ в разлагающееся при перегонке в-во; **V** в тех же условиях дает **VII**. Для сравнения синтезированы ТФА *н*-бутиламина, $n^{25}D$ 1,3803; 3-диэтиламинопропиламина, $n^{25}D$ 1,4183; пиперидина, т. кип. 77°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4148, и *бис*-ТФА этилендиамина, т. пл. 200—201°. Для получения **Iв**, т. пл. 184—186° (из ацетона-сп.), сульфат метилизомочевины нагреванием при 100° с 2 молями пиперидина превращен в сульфат **IIв**, выход 43%, т. пл. 294,5° (разл.), из которого выделено основание, т. пл. 145,5—147°; т. возг. 80°/0,001 *мм*; аналогично получены **Iб**, т. пл. 224—226° (из сп.), и сульфат **IIб**, т. пл. 273°. **IV**, т. пл. 196—205° (разл.), дихлоргидрат, т. пл. 225° (разл.), и **V**, дихлоргидрат, т. пл. 213—217° (разл.), синтезированы р-цией циклогексиламина или пиперидина с дициандиамидом в присутствии $CuSO_4$. Все т-ры плавления исправлены. Л. Щукина

36256. 1,1-дизамещенные-2-нитрогуанидины. МакКей, Стейермарк (1,1-disubstituted-2-nitroguanidines. McKay A. F., Steyermark P. R.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 11, 1375—1376 (англ.)

Реакцией 1-метил-1-нитрозо-2-нитрогуанидина с эквивалентными кол-вами дициклогексиламина в 50%-ном спирте (78 час., 20°) или водн. р-ра пирролидина (1 час, ~20°) синтезированы 1,1-циклогексил-[выход 68%, т. пл. 152° (разл.; из ацетона-петр. эф.)] и 1-пирролидил-[выход 23%, т. пл. 189—190° (из ацетона-петр. эф.)]-2-нитрогуанидины. Л. Щукина

36257. Производные фурфурола в качестве лекарственных средств. III. Получение N-(5-нитро-2-фурфурилиден)-3-аминооксазолидона-2. Свирская, Ланге (Środki lecznicze pochodne furfuralu. III. Otrzymywanie N-5-nitro-2-furfurylideno)-3-amino-2-oksazolidonu. Świrska A., Lange J.), Przem. chem., 1957, 13, № 7, 400-401 (польск. рез. русск., англ.)

Разработан метод синтеза N-(5-нитро-2-фурфурилиден)-3-аминооксазолидона-2 (**I**). Через 37%-ный водн. р-р 1,77 моля $N_2H_4 \cdot H_2O$ пропускают окись этилена до поглощения 1 моля при 15—25° (охлаждение), через сутки (~20°) перегонкой выделяют $NH_2NHCH_2CH_2OH$ (**II**) и диэтанолгидразин (**III**). Предгон обрабатывают аналогично. Общий выход **II** и **III** 71,8% и 16,2% соответственно. Смесь 0,1 моля **II**, 0,1 моля $(C_2H_5O)_2CO$, 20 *мл* абс. спирта и р-ра 0,04 моля Na в 20 *мл* спирта кипятят 2 часа, охлаждают до 50°, добавляют 60 *мл* воды, 5 *мл* конц. H_2SO_4, 0,05 моля диацетата 5-нитрофурфурола и 10 *мл* спирта, кипятят 2 часа, охлаждают до 0°, получают **I**, выход 85%. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 12911. Т. Амбруш

36258. Бензазолы. V. Доказательство структуры и механизма образования оснований Манниха бензоксазолона. Циннер, Хербиг (Benzazole, V. Strukturbeweis und Bildungsmechanismus der Mannich — Basen des Benzoxazolons. Zinner Helmut, Herbig Herbert), Chem. Ber., 1957, **90**, № 8, 1548—1551 (нем.)

При взаимодействии 3-оксиметиленбензоксазолона (**I**) с аминами получают основания Манниха $COOC_6H_4$(-*o*)NCH_2R [**IIа** $R = N(CH_3)_2$, **б** $R = N(C_2H_5)_2$, **в** $R = N(н\text{-}C_4H_9)_2$, **г** $R = N<(CH_2)_5$, **д** $R = N<(CH_2CH_2)_2>O$], а с пиперазином — 1,4-*бис*-[бензоксазолонил-(3)-метил]-пиперазин (**IIе**). Строение **II** подтверждено превращением в 3-хлорметилбензоксазолон с последующим восстановлением $LiAlH_4$ в 2-диметиламинофенол (выход 71%, т. пл. 44—45°; бензоат, т. пл. 54—55°). Механизм р-ций образования N-оснований Манниха **II** отличен от механизма образования С-оснований, так как эта р-ция имеет место даже в присутствии алкоголята Na, где невозможно образование карбениум-иммониум-иона как промежуточного соединения. Однако получение **Iг** из бензоксазолона и $CH_3OCH_2N<(CH_2)_5$ (в CH_3OH), возможно, происходит и по механизму С-оснований Манниха. В отсутствие влаги **II** с HCl при —10° в эфире или $CHCl_3$ образуют устойчивые хлоргидраты. При встряхивании **I** и 40%-ного р-ра $HN(CH_3)_2$ (по 0,01 моля) получают **IIа**, выход 75%, т. пл. 126°. Далее перечисляются **II**, выход в % и т. пл. в °С: **б**, 77, 38; **IIб** · HCl, 66, 98; **в**, 69, 66; **г** (р-цию проводят в спирте), 84, 110 (разл.); **IIг** · HCl, 71, 181—182; **д** (в спирте), 70, 148; **IIд** · HCl, 83, 164. Из 0,01 моля **I** и 0,005 моля пиперазина в 5 *мл* спирта получают **IIе**, выход 39%, аморфный порошок. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 26869. М. Линькова

36259. Изучение стереохимии. Сообщение XI. *dl*-фенилсеринолы. Новый синтез и стереохимические данные. (4). Роль уксусной кислоты при обработке *dl*-*трео*-2-фенил-4-фенилоксиметил-Δ^2-оксазолина $CH_3COOK—(CH_3CO)_2O$. Тагути, Томоэда (Studies in stereochemistry. XI. *dl*-phenylserinols: a new synthesis and its stereochemical findings. (4). The effect of acetic acid upon treatment of *dl-threo*-2-phenyl-4-phenylhydroxymethyl-Δ^2-oxazoline with AcOK—Ac_2O. Taguchi Tanezo, Tomoeda Munemitsu), Pharmac. Bull., 1956, **4**, № 6, 487—489 (англ.)

Экспериментально доказано, что расщепление оксазолинового цикла при действии смеси CH_3COOK, $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH определяется CH_3COOH. В результате нагревания *dl-трео*-2-фенил-4-фенилоксиметил-Δ^2-оксазолина (**I**) с 30%-ной CH_3COOH получают *dl-трео*-1-фенил-2-бензоиламинопропандиол-1,3 (**II**), который при нагревании с CH_3COOK и $(CH_3CO)_2O$ дает диацетат **II**. При нагревании **I** с CH_3COOK и $(CH_3CO)_2O$ без CH_3COOH цикл не расщепляется и получают ацетат **I**; последний при нагревании со смесью CH_3COOK, $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH дает диацетат **II**. Нагревание **I** с CH_3COOK, $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH в результате вальденовского обращения приводит к образованию смеси (СМ) диацетата **II** с *эритро*-изомером. Диолы

(ДИ), полученные при омылении СМ, превращаются в II в результате миграции ацила. Приведен предполагаемый механизм вальденовского обращения при замене НО-группы I, связанной водородной связью с N, на CH_3COO-группу. Р-р 50 *мг* **I** в 5 *мл* 30%-ной CH_3COOH кипятят 2 часа, получают 35 *мг* **II**. При кипячении 1 час 50 *мг* СМ с 25 *мг* NaOH в 5 *мл* 90%-ного спирта получают 30 *мг* ДИ, т. пл. 128—133°, которые после кипячения 5 мин. с 0,1 *мл* конц. HCl. 0,2 *мл* CH_3COOH и обработки 10%-ным NaOH дают 15 *мг* **II**. Диацетат II, т. пл. 140—142° (из эф.-петр. эф.). Р-р 1 *г* I и 1 *г* CH_3COOK в смеси 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 15 *мл* CH_3COOH кипятят 14 час. Получают 520 *мг* СМ, т. пл. 166—167,5° (из этилацетата), из маточных р-ров получают 110 *мг* диацетата **II**. 65 *мг* диацетата **I**, т. пл. 143—145° (из CH_3OH), и 65 *мг* CH_3COOK кипятят 10 час. со смесью 0,4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1,2 *мл* CH_3COOH, получают 30 *мг* диацетата **II**. Приведены $\nu_{макс}$ ацетата I. Сообщение X, см. РЖХим, 1958, 21619. Н. Швецов

36260. **О присоединении аминоэфиров к 2-бензилиден-4-метил-5-оксазолону. Ромео, Скимберни** (Sull'addizione di ammino-esteri al 2-benziliden-4-metil-5-ossazolone. Romeo Aurelio, Schimberni Anna Maria), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, **22**, № 5, 620-625 (итал.)

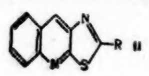
При р-ции 2-бензилиден-4-метил-5-оксазолона (**I**) с метиловым эфиром DL-валина в 90%-ном метаноле при ~ 20° быстро образуется в-во, т. пл. 148—150° (из ацетона-эф.), которому в соответствии с аналитич. и спектральными данными приписано строение (±)-CH-[CH(CH₃)₂](COOCH₃) NHC(CH₃)(COOCH₃) NHCOCH₂C₆H₅ (II), подтверждающееся образованием пировиноградной к-ты при его кислотном гидролизе. Метиловый эфир D-валина образует с **I** аналогичный продукт, т. пл. 90—92° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —25° (*c* 1,05; CH_3OH). Приведены кривые **УФ- и ИК-спектров II** и ИК-спектра этилового эфира D-γ-дестиобензилпенициллловой к-ты. Д. Витковский

36261. **Изучение серусодержащих гетероциклических соединений. Сообщение VII. Карбоксиметилмеркаптопроизводные. Ота, Ота** (Ohta Haruyasu, Ohta Masaki) Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 5, 700-703 (японск.)

Изучен гидролиз 5-фенил-2-карбэтоксиметилсульфонилтиадиазола-1,3,4 (**I**), гидролиз и окисление 5-фенил-2-карбоксиметилмеркаптотиадиазола (**II**) и этилового эфира 4-фенил-2-карбоксиметилмеркаптотиазола (**III** к-та), окисление этилового эфира 2-карбоксиметилмеркаптобензтиазола (**IV**) и 5-фенил-2-карбоксиметилмеркаптооксадиазола-1,3,4 (**V**). Нагревают 2 *г* **I** 30 мин. с 5 *мл* 5%-ного NaOH при 50—60°, получают 0,6 *г* 5-фенил-2-окситиадиазола-1,3,4 (**VI**), т. пл. 146° (из воды). Это же в-во получают при кипячении 1 час 0,5 *г* II с 10 *мл* 5%-ного NaOH, выход 0,2 *г* и при окислении 2 *г* **II** в 10 *мл* разб. CH_3COOH 2 *мл* 30%-ной H_2O_2, нагревание 2 часа при 50—60°. Ацетат **VI** [нагревание 3 часа с $(CH_3CO)_2O$], т. пл. 126° (из разб. сп.), этиловый эфир (C_2H_5ONa, CH_3CH_2J), т. кип. 140—145°/4 *мм*, т. пл. 26—27°. К р-ру 1 *г* **VI** в 6 *мл* 5%-ного NaOH добавляют 0,5 *г* $ClCH_2COOH$ и нагревают 3 часа при 100°. После подкисления HCl получают 0,7 *г* 5-фенилтиадиазолил-1,3,4-гликолевой-2 к-ты, т. пл. 176—177° (из воды). Из 3 *г* 2-меркапто-5-фенилоксадиазола-1,3,5 аналогично получают 3,2 *г* **V**, т. пл. 171° (из сп.). При гидролизе 30 мин. 2 *г* **I** 15 *мл* 5%-ного NaOH при 50—60° получают 0,1 *г* **VI** и 0,9 *г* 5-фенил-2-метилсульфонилтиадиазола-1,3,4 (**VII**), т. пл. 158° (из разб. сп.). **VII** получают и при окислении 2 *г* **II** 5 *г* $KMnO_4$ в 170 *мл* воды, 3 часа при 70°. 4,2 *г* 2-меркапто-4-фенилтиазола добавляют к р-ру 0,5 *г* Na в 30 *мл* спирта, прибавляют 2,7 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$ и оставляют на 24 часа при 20°, получают этиловый эфир **III**, выход 6,5 *г*, т. пл. 58—59°. Аналогично получают **IV**, т. пл. 43° (из разб. сп.), к-та, т. пл. 136°. При омылении этилового эфира **III** нагреванием 1 час с 5%-ным NaOH при 100° получают **III**, т. пл. 89—90°. Р-р 3 *г* этилового эфира **III** в 40 *мл* разб. CH_3COOH оставляют на 24 часа с 5 *мл* 30%-ной H_2O_2, продукт р-ции нагревают 30 мин. с 40 *мл* 5%-ного NaOH при 100°, получают 0,2 *г* 4-фенил-2-метилсульфонилтиазола, т. пл. 145° и, после подкисления маточных р-ров, 2 *г* 2-окси-4-фенилтиазола, т. пл. 204—205° (из разб. сп.). При аналогичном окислении (6 час. при 55°) из **IV** получают 2-карбэтоксиметилсульфонилбензтиазол, т. пл. 56° (из разб. сп.), который при обработке 5%-ным NaOH при 50° превращается в 2-оксибензтиазол, т. пл. 137—138°. При окислении 1 *г* **V** в 20 *мл* разб. CH_3COOH 3 *мл* H_2O_2 получают 0,4 *г* 5-фенил-2-оксиоксадиазола-1,3,4. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 68895. Н. Швецов

36262. **Тиазолохинолины. II. Замещенные в тиазоловом кольце тиазоло-[5,4-b]-хинолины. Тэнэсеску, Денеш, Русу** (Thiazolochinoline. II. Im Thiazolkern substituierte Thiazolo [5,4-*b*] chinoline. Tănăsescu I., Dénes I., Rusu Gh.), Chem. Ber., 1957, **90**, № 7, 1295—1299 (нем.)

Описывается синтез 2-меркапто-3-аминохинолина (**I**) и его р-ции с различными в-вами, приводящие к образованию 2-замещ. тиазоло-[5,4-b]-хинолинов (**II**, где **а** R = H, **б** R = CH_3, **в** R = SH, **г** R = OH). При окислении **II** в $KMnO_4$ на холоду получается сульфокислота (**IIд** R = SO_3H), которая легко заменяет сульфогруппу при нагревании с водой и NH_4OH с образованием **IIг** и аминосоединения (**IIе** R = NH_2) соответственно. **IIе** образуется также при кипячении 2-хлор-3-аминохинолина (**III**) с тиомочевиной (**IV**) в спирте или при действии KCNS и NH_4CNS на хлоргидрат **III**. При обработке ацетильного производного **III** (**IIIa**) Na_2S_2 или **IV** получают N-ацетил-**I** (**Ia**), который гидролизуют в **I**.



1 *г* **IIIa** и 0,4 *г* **IV** в 25 *мл* спирта кипятят 20 мин. и при охлаждении получают **Ia**, выход 82%, т. пл. 288° (разл.; из сп.); из эквивалентных кол-в **IIIa** и Na_2S_2 (полученного из $Na_2S \cdot 9H_2O$ и S) в спирте (кипячение 15 мин.) выход 80%. 0,7 *г* **Ia** в 40 *мл* насыщ. р-ра $Ba(OH)_2$ кипятят 2 часа, охлаждают, подкисляют CH_3COOH или разб. HCl и отделяют **I**, выход ~ 100%, т. пл. 216—217° (разл.; из толуола). В р-р 0,57 *г* **III** и 0,25 *г* **IV** в 10 *мл* горячего спирта прибавляют 0,3 *мл* конц. HCl, кипятят 15 мин. и получают хлоргидрат S-(3-аминохинолил-2)-**IV**, выход 72%, т. пл. 320° (из воды); основание, т. пл. 226—227° (разл.). Из 0,9 *г* **III** и 0,4 *г* **IV** в 10 *мл* спирта (кипячение 8 час.) добавлением воды получают **IIе**, выход 60%, т. пл. 240—242° (разл.; из водн. сп.); ацетильное производное, т. пл. 270—271° (разл.; из сп.); хлоргидрат, т. пл. 322—324° (разл.; из лед. CH_3COOH). 0,9 *г* **III** в 30 *мл* спирта + + 0,5 *мл* конц. HCl кипятят до растворения, прибавляют 0,6 *г* KCNS (или соответствующее кол-во NH_4CNS), кипятят 30 мин., выход хлоргидрата **IIе** 53%. 0,75 *г* **I** растворяют при нагревании в 10 *мл* 0,5 н. NaOH, прибавляют 3 *мл* CS_2, нагревают 4 часа и фильтрат подкисляют разб. HCl, получают **IIв**, выход 53%, т. пл. 280° (разл. из сп.). **I** в 80%-ной HCOOH кипятят несколько минут и получают N-формил-**I**, т. пл. 256—257° (разл.) 0,5 *г* **I** в 10 *мл* 100%-ной HCOOH кипятят 45 мин. и теплый р-р выливают в 200 *мл* 10%-ного NaOH, выход **IIa** 53%, т. пл. 158° (из разб. сп.). 1,1 *г* **I** в 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (кипячение 2 часа, выливание в 200 *мл* подкисленной HCl воды и подщелачивание) дают **IIб**, выход 50%, т. пл. 109—110° (из разб. сп.). 0,5 *г* **IIв** в 5 *мл* 1 н. NaOH смешивают

с 25 *мл* 4%-ного р-ра $KMnO_4$, фильтруют, разлагают избыток $KMnO_4$ щавелевой к-той и прибавляют 25%-ный р-р $BaCl_2$. Для отделения оксалата Ba осадок в воде подкисляют HCl, IIд отфильтровывают [т. пл. 336—338° (разл.)] и для хранения переводят в Ba-соль. К 0,5 *г* I в 4 *мл* толуола добавляют 4 *мл* 12,5%-ного р-ра фосгена, нагревают (~ 100°, 15—20 мин.) и отделяют 0,55 *г* IIг, т. пл. 280° (разл.; осаждают из щел. р-ра CH_3COOH; из разб. сп.); ацетильное производное, т. пл. 186—187° (разл.; из сп.). IIд при кипячении несколько минут в воде переходит в IIг, который получают также при окислении IIв H_2O_2 или $KMnO_4$ в ранее описанных условиях (см. сообщение I, РЖХим, 1957, 57547).
Б. Дубинин

36263. Синтез и аналитические свойства тетра-(α-тиенил)-борных и тетра-(*п*-анизил)-борных солей щелочных металлов. Сазонова В. А., Серебряков Э. П., Ковалева Л. С., Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 6, 1295—1298

Описано получение $KB(C_4H_3S)_4$ (I) взаимодействием KBF_4 (II) с α-C_4H_3SMgJ (III), р-ция II с *п*-$CH_3OC_6H_4MgJ$ дает $KB(C_6H_4OCH_3\text{-}п)_4$ (IV), разлагающийся разб. HCl в ацетоне до (*п*-$CH_3OC_6H_4)_2BOH$, выход 40%, т. пл. 104—105° (из петр. эф.). Обменными р-циями I и IV с CsCl или Cs_2SO_4, с RbCl и TlCl в воде получены соответственно $CsB(C_4H_3S)_4$, $RbB(C_4H_3S)_4$ (V), $TlB(C_4H_3S)_4$, $RbB(C_6H_4OCH_3\text{-}п)_4$ (т. разл. 280°) (VI), $CsB(C_6H_4OCH_3\text{-}п)_4$ (т. разл. 280°) (VII). I и IV—VII растворимы в ацетоне, C_5H_5N, не растворимы в эфире, C_6H_6. Изучена зависимость растворимости в воде I и IV—VII от т-ры. I можно использовать для колич. определения Tl^+ и Cs и отделения Cs от других щел. металлов. IV дает с NR_4^+ тетра-(*п*-анизил)-борные соли, а с солями аммония и пиридиния получаются аммиакат и пиридинат (*п*-$CH_3OC_6H_4)_3B$. К III (из 0,93 *г* Mg и 8 *г* α-йодтиофена) в 40 *мл* абс. эфира прибавляют 1,2 *г* II (перемешивание, 20—35 мин.), осадок отфильтровывают, переосаждают из CH_3NO_2 абс. эфиром или C_6H_6, выход I 36%. В тех же условиях из 10 *г* *п*-йоданизола, 1,1 *г* Mg в 100 *мл* абс. эфира и 1,34 *г* II синтезируют IV, очищают переосаждением эфиром из ацетона. Выход 23%, т. разл. 280—300° (из сп. с ацетоном).
Э. Углова

36264. Реакции кремнийорганических соединений. Кумата, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 2, 48—57 (японск.)

Краткий обзор р-ций кремнийорганич. соединений. Библ. 60 назв.
Л. Яновская

36265. О взаимодействии тетраэтоксисилана с глицератом алюминия. Чивикова А. Н., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 3, 454—460

Описано получение алюмокремниевых соединений $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ (I) взаимодействием $(C_2H_5O)_4Si$ (II) с глицератом Al (III). К р-ру III в глицерине (pH 3—4) прибавляют C_2H_5ONa до pH 5—6, прибавляют II, через 6—8 час. (110—115°) обрабатывают горячей водой и отделяют аморфный I, выход 50—85%, *d* 1,82—2,36. I, полученные при pH ~3, содержат меньше Al_2O_3, чем при pH 5. Содержание воды больше у соединений, полученных при pH ~3. При гидролизе смеси II и III, без предварительного нагревания ее до 110—115°, образуются I с другими свойствами, выход 17%.
Г. Моцарев

36266. Реакция диалкилхлорсиланов с хлористым алюминием. Долгов Б. Н., Борисов С. Н., Воронков М. Г., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 8, 2062—2066

При перегонке RR′SiHCl [Iа—в; здесь и далее **а** R = R′ = C_2H_5 (т. кип. 100,7°, $n^{20}D$ 1,4152, d_4^{20} 0,8895); **б** R = CH_3, R′ = C_3H_7 (т. кип. 95,9°, $n^{20}D$ 1,4098, d_4^{20} 0,8796); **в** R = CH_3, R′ = *изо*-C_3H_7 (т. кип. 90,6°, $n^{20}D$ 1,4173, d_4^{20} 0,8928)] с 8—10 мол.% $AlCl_3$ в результате диспропорционирования образуются $RR'SiH_2$ (IIа—в) (перечисляются выход в %, т. кип. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}): **IIа**, 44,2, 55,7, 1,3916, 0,6837; **IIб**, 56,3, 53,6, 1,3857, 0,6796; **IIв**, 48,3, 51,7, 1,3789, 0,6697, и $RR'SiCl_2$ (IIIа—в) (те же данные): **IIIа**, 80,4, 128,2, 1,4307, 1,0475; **IIIб**, 78,8, 124,4, 1,4250, 1,0351; **IIIв**, 94,4, 121,2, 1,4270, 1,0385. Конверсия Iа—в составляет соответственно 77,3, 71,7 и 59,2—65%. Перегонка I с 20 мол. % $AlCl_3$ ведет к более глубоким превращениям и образованию наряду с IIа и IIIа $(C_2H_5)_3SiCl$ (IV), т. кип. 146,8°, $n^{20}D$ 1,4308, d_4^{20} 0,8885. IIIа при кипячении с 20 мол.% $AlCl_3$ 31 час остается без изменения. При перегонке смеси $(C_2H_5)_3SiH$ (т. кип. 107,5°, $n^{20}D$ 1,4120, d_4^{20} 0,7316) и IIIа (2 : 1; 2,5 часа) в присутствии 1 мол.% $AlCl_3$ выделены IIа, выход 52,8%, и IV, выход 98,1%.
Г. Моцарев

36267. О взаимодействии эпихлоргидрина и метилового эфира глицина с органохлорсиланами. Малиновский М. С., Романцевич М. К., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 6, 1680—1685

Изучено взаимодействие эпихлоргидрина (I) с CH_3SiCl_3, $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_3SiCl$, CH_3SiHCl_2, $C_2H_5SiCl_3$, $(C_2H_5)_2SiCl_2$, $(C_2H_5)_3SiCl$ и $C_2H_5SiHCl_2$. Вопреки данным (РЖХим, 1956, 9851) об образовании при этой р-ции в-в типа $R_nSi(OCH_2CHClCH_2Cl)_{4-n}$, окисный цикл I размыкается в сторону образования соединений типа $R_nSi[OCH(CH_2Cl)_2]_{4-n}$ (II). Строение II доказано гидролизом и окислением продуктов гидролиза CrO_3 в $ClCH_2COCH_2Cl$. Аналогично при р-ции $CH_2OCHCH_2OCH_3$ (III) с указанными алкилхлорсиланами [за исключением $(C_2H_5)_3SiCl$] образуются в-ва типа $R_nSi[OCH(CH_2Cl)(CH_2OCH_3)]_{4-n}$ (IV), строение которых доказано окислением в $ClCH_2COCH_2OCH_3$, и последующим восстановлением в $CH_3COCH_2OCH_3$. Приводятся для II значения R, *n*, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: CH_3, 3, 62,2, 105—107/68, 1,4394, 1,0762; CH_3, 2, 76,2, 135—137/3, 1,4771, 1,2791; CH_3, 1 (IIа), 77,3, 202—204/3, 1,4912, 1,3894; C_2H_5, 2, 73,5, 136—138/2, 1,4786, 1,2352; C_2H_5, 1, 77,5, 191—193/2, 1,4915, 1,3634; получены также $(CH_3)HSi[OCH(CH_2Cl)_2]_2$, 87,5, 132/3,5, 1,4802, 1,3124; $(C_2H_5)HSi[OCH(CH_2Cl)_2]_2$, —, 139/3,5, 1,4799, 1,2805. Те же значения для IV: CH_3, 1 (IVа), 29,3, 170—170,5/3, 1,4579, 1,2054; CH_3, 2, 71,4, 119,5—120/5, 1,4495, 1,1321; CH_3, 3, 77,1, 86,5—88/30, 1,4273, 0,9956; C_2H_5, 1, 72,2, 181—183/4, 1,4599, 1,1968; C_2H_5, 2, 66,4, 137—138/4, 1,4588, 1,1202; получены также $(CH_3)HSi(OCH(CH_2Cl)CH_2OCH_3)_2$, 76, 118,5/5, 1,4495, 1,1491; $(C_2H_5)HSi(OCH(CH_2Cl)CH_2OCH_3)_2$, 72,5, 128—130/4, 1,4513, 1,1396. Для получения IIа к 14,95 *г* CH_3SiCl_3 добавляют 29,76 *г* I при 30—35°, нагревают 10 час. при 50—60° и оставляют на 12 час. Осуществить конденсацию I с $(C_2H_5)_3SiCl$ (80 час., 100°) не удалось. Для получения IVа 27,43 *г* III и 14,95 *г* CH_3SiCl_3 нагревают 10 час. при 60—80° и 5 час. при 100°, после чего оставляют на 12 час.
С. Иоффе

36268. Синтез и свойства некоторых винил-, фенил- и алкилгидридсиланов. Стабилизирующее влияние хлорсилильных групп. Петров А. Д., Пономаренко В. А., Соколов Б. А., Егоров Ю. П., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 3, 310—318

Описано получение $CH_2{=}CHSiHR_2$ (I), $CH_2{=}CHSiH_2R$ (II) и других в-в со связью Si—H действием LiH на соответствующие хлорсиланы, синтезированные дегидрохлорированием $ClCH_2CH_2Si(Cl)R_2$ (III) или $ClCH_2CH_2SiCl_2R$ (IV) при помощи хинолина (V). К эфирному р-ру 198 *г* $ClCH_2CH_2SiCl_3$ (VI) прибавляют C_4H_9MgBr (из 137 *г* C_4H_9Br), выделен IV (R = C_4H_9) (IVа), выход 47% (здесь и далее при описании синтезов перечисляются т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}), 80—81/6, 1,4649, 1,1496. Аналогично из 198 *г* VI и C_6H_5MgBr (из 158 *г* C_6H_5Br) получен IV (R = C_6H_5), выход 111 *г*, 116,5/6,

1,5445, 1,2771. При нагревании смеси 131 *г* **IVa** и 90 *г* V 3 часа образуется $CH_2{=}CHSiCl_2R$ (**VII**) ($R = C_4H_9$), выход 46,8%, 165,5/750, 1,4481, 1,0320, и 17,5 *г* $C_4H_9SiCl_3$, т. кип. 147,5°/751 *мм*. Устойчивость **IVa** к β-распаду объясняется стабилизирующим влиянием Si—Cl-группы. С увеличением числа атомов Cl у Si р-ция β-распада постепенно уступает место р-ции дегидрохлорирования. Из 66 *г* **VI** и 45 *г* **V** получен $CH_2{=}CHSiCl_3$, выход 46,4%, 90,5/752, 1,4349, 1,2335. Аналогично из 240 *г* $Cl_3SiCH(Cl)CH_2SiCl_3$ и 150 *г* **V** получен $Cl_3SiCH{=}{=}CHSiCl_3$, выход 46, т. кип. 193,5/752 *мм*, и 15 *г* $SiCl_4$. Из 184 *г* смеси изомерных $(CH_3CHCl)(C_2H_5)SiCl_2$ (**VIII**), IV ($R = C_2H_5$) и 120 *г* **V** получен **VII** ($R = C_2H_5$), выход 40%, т. кип. 122/744 *мм*, 32 *г* $C_2H_5SiCl_3$ (продукт β-распада), т. кип. 97,7°/741 *мм*, и исходный **VIII**. Аналогично из 85 *г* смеси $(CH_3CHCl)(C_2H_5)_2SiCl$ и **III** ($R = C_2H_5$) получен $(CH_2{=}CH)(C_2H_5)_2SiCl$, выход 32%, т. кип. 138°/736 *мм*, и 27 *г* $(C_2H_5)_2SiCl_2$, т. кип. 127°/733 *мм*. Взаимодействием 62 *г* **VII** ($R = C_2H_5$) с 24 *г* LiH в 80 *мл* изоамилового эфира (**IX**) получен **II** ($R = C_2H_5$), выход 38,8%, 47/742, 1,4030, 0,6940. Аналогично получены: **I** ($R = C_2H_5$), выход 20%, 100—100,5/748, 1,4210, 0,7384; **II** ($R = C_4H_9$), —, 103/753, 1,4189, 0,7329; (CH_3)(*изо*-C_4H_9)SiH_2 [из 47 *г* CH_3(*изо*-C_4H_9)SiHCl (**X**), 25 *г* LiH и 70 *мл* **IX**], выход 40%, 73,3/749, 1,3976, 0,6941; (C_2H_5)(*изо*-C_4H_9)SiH_2 [из 45 *г* C_2H_5(*изо*-C_4H_9)SiHCl (**XI**) и 7,2 *г* LiH], выход 18,7%, 103,7/748, 1,4100, 0,7166. Для получения **X** к эфирному р-ру 115 *г* CH_3SiHCl_2 прибавляют *изо*-C_4H_9MgJ (из 184 *г* *изо*-C_4H_9J), смесь нагревают 4 часа, выход **X** 31,6%, 112,5/737, 1,4170, 0,8642. Аналогично из 129 *г* $C_2H_5SiHCl_2$ и *изо*-C_4H_9MgJ получен **XI**, выход 23,9%, 140/743, 1,4281, 0,8844. При восстановлении 100 *г* смеси изомерных $CH_3CH(C_6H_5)SiCl_3$ и $C_6H_5CH_2CH_2SiCl_3$, 30 *г* LiH в 150 *мл* диоксана выделено 5,7 *г* $CH_3CH(C_6H_5)SiH_3$, 163,8/743, 1,5130, 0,8831, и 9,3 *г* $C_6H_5CH_2CH_2SiH_3$, 171,5/743, 1,5109, 0,8824. Приведены спектры комб. расс. полученных гидридсиланов. Квазиупругая постоянная связи Si—H понижается по мере уменьшения числа атомов H у Si.

Г. Моцарев

36269. **Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнеорганических соединений. Сообщение 7. Синтез диметил-α-нафтил-, метил-α-динафтил-, этил-α-динафтил-, α-тринафтилсиланолов. Шостаковский М. Ф., Кондратьев Х. И.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 3, 319—324

Описано получение $R(CH_3)_2SiOH$ (**I**) (здесь и далее R — α-нафтил), R_2CH_3SiOH (**II**), $R_2(C_2H_5)SiOH$ (**III**) и R_3SiOH (**IV**) гидролизом $R(CH_3)_2SiCl$ (**V**), $R_2(CH_3)SiCl$ (**VI**), $R_2(C_2H_5)SiCl$ (**VII**) и R_3SiCl (**VIII**) соответственно. К RMgBr (из 316 *г* RBr) прибавляют р-р 240 *г* $(CH_3)_2SiCl_2$ в 200 *мл* эфира (2 часа), после перемешивания 3 часа выделено 37,3 *г* **V**, т. кип. 121—123°/2,5—3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5957, d_4^{20} 1,1906, и 23,9 *г* $(CH_3)_2SiR_2$, т. кип. 210—215°/3—4 *мм*, т. пл. 131° (из гептана). Смесь 30 *мл* эфира, 15 *мл* воды и 1,52 *г* **V** титруют 0,5 н. NaOH в присутствии фенолфталеина и выделяют **I**, выход 66%, т. пл. 82—82,5° (из гептана). **VI** получен из RMgBr и CH_3SiCl_3 (**IX**) с выходом 25—30% или из RLi и IX с выходом 23%, т. пл. 130—132°; побочно образуется $(CH_3)RSiCl_2$, выход 30—45%. Из **VI** получен **II**, т. пл. 113—114° (из гептана), из **VII** (т. пл. 94°) получен III, т. пл. 98—103° (из гептана). К 162 *г* RLi в 450 *мл* C_6H_6 добавляют 95,5 *г* $SiCl_4$ (18—20°, 2 часа), нагревают 2 часа при 50—60°, после отделения LiCl выделен R_2SiCl_2, т. кип. 230—235°/3 *мм*, т. пл. 151—152° (из гептана-бзл.), и **VIII**, т. кип. 309—313°/2—3 *мм*, т. пл. 210° (из гептана-бзл.). **VIII** гидролизуют водн. щелочью в эфирной среде (8—10 час.) и выделяют **IV**, т. пл. 183—189° (из бзл.). Сообщение 6 см. РЖХим, 1957, 57557.

Г. Моцарев

36270. **Галоидирование ароматических силанов. IV. Получение и свойства хлор- и бромпроизводных *n*-толилтрихлорсилана. V. Получение и свойства хлорбензил- и хлор-*n*-толилтрихлорсиланов, содержащих атомы хлора в алифатической части радикала. Моцарев Г. В., Якубович А. Я.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1318—1330; № 10, 2786—2790

IV. Хлорированием *n*-$CH_3C_6H_4SiCl_3$ (**I**) в присутствии металлич. Fe или $SbCl_3$ получены 3-Cl-4-$CH_3C_6H_3SiCl_3$ (**II**), Cl_2-4-$CH_3C_6H_2SiCl_3$ (**III**) и Cl_3-4-$CH_3C_6HSiCl_3$ (**IV**). Бромирование **I** в этих условиях приводит к 3-Br-4-$CH_3C_6H_3SiCl_3$ (**V**) и Br_2-4-$CH_3C_6H_2SiCl_3$ (**VI**). **III, IV** и **VI** содержат смесь изомеров. Получить тетрахлор- и трибромзамещ. **I** не удается из-за побочного деструктивного процесса расщепления C—Si-связи, который для **I** выражен более резко, чем для $C_6H_5SiCl_3$ (**VII**). В отсутствие катализатора **I**, в отличие от **VII**, хлорируется с образованием 3-Cl-4-$ClCH_2C_6H_3SiCl_3$ (**VIII**). В присутствии катализаторов галоид вступает в **I** в ортоположение к CH_3-группе, а не к $SiCl_3$-группе в результате экранирующего эффекта $SiCl_3$-группы. Строение полученных в-в подтверждено установлением строения продуктов р-ции с бромной водой. Действием Cl_2 на смесь 20 *г* **I** и 0,1 *г* $SbCl_3$ (22—50°, 100 мин.) получен **II**, выход 84,7%, т. кип. 132—133°/15 *мм*, d_{20}^{20} 1,3948. После хлорирования **I** (1 час, 50°; 140 мин. 65—70°) выделен **III**, т. кип. 151—154°/15 *мм*, d_{20}^{20} 1,5126, и **II** (общий выход 82,8%). Аналогично (310 мин., 50—80°) получен **IV**, т. кип. 168—172°/15 *мм*, т. пл. 44—47° (из эф.), и **III** (общий выход 89%). Хлорирование **I** и $SbCl_3$ (70—100°, 12 час.) приводит к **IV**, выход 70,7%, $C_6HCl_4CH_3$, $C_6Cl_5CH_3$ и $SiCl_4$. Из **I** (без катализатора, 95—98°, 13 час.) получена смесь **II** и **VIII**, т. кип. 135—137°/15 *мм*, d_{20}^{20} 1,4645 (общий выход 51%). Из 22,2 *г* **I**, 17,5 *г* Br_2 и 0,1 *г* металлич. Fe (20 мин., 20—25°; 20 мин., 60°) выход **V** 80,2%, т. кип. 136—137°/10 *мм*, d_{20}^{20} 1,6320. Аналогично из 21,2 *г* **I** и 33 *г* Br_2 (25—40°, 110 мин.; 60—70°, 30 мин.) получен **VI**, т. кип. 163—166°/10 *мм*, т. пл. 56—63° (из эф.), и **V** (общий выход 91,4%). Из **I** и Br_2 без катализатора (90—95°, 12,5 часа) получен 3-Br-4-$BrCH_2C_6H_3SiCl_3$, выход 52%, т. кип. 148—150°/10 *мм*, d_{20}^{20} 1,6353.

V. Описано получение *n*-$CH_{3-n}Cl_n C_6H_4SiCl_3$ (**IX**) и $C_6H_5CH_{2-n}Cl_nSiCl_3$ (**X**) хлорированием **I** и $C_6H_5CH_2SiCl_3$ (**XI**) в присутствии $NCC(CH_3)_2N{=}NC(CH_3)_2CN$ (**XII**). **XII** (0,1%) добавляют в начале р-ции и далее по мере ослабления выделения HCl (общее кол-во **XII** 0,7%). Действием Cl_2 на смесь 14,3 *г* **I** и **XII** (85—140°, 4,5 часа) получен **IX** ($n = 3$) (здесь и далее для описанных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$, d_{20}^{20}): 90, 162—163/14, 66—67, —, —. Аналогично из **I** (75 мин.) получен **IX** ($n = 1$), 85,7, 142—144/15, —, 1,5480, 1,4078; из **I** (170 мин.) получен **IX** ($n = 2$), 83,4, 153—155/15, —, 1,5541, 1,4788. Окисление **IX** ($n = 3$) и **X** ($n = 2$) 20%-ной HNO_3 (190—200°) ведет к C_6H_5COOH, выход 77%. Действием Cl_2 на смесь 18,1 *г* **XI** и **XII** (85—95°, 1,5 часа) получен **X** ($n = 1$), 87, 140—142/15, —, 1,5466, 1,4239. Аналогично из **XI** (85—125°, 3,5 часа) получен **X** ($n = 2$), 90, 148—149/15, —, 1,5557, 1,4896. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 44605.

Г. Моцарев

36271. **Синтез α-(триметилсилил)-стирола, 1-(триметилсилил)-циклогексена и других непредельных кремнеорганических соединений. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Глуховцев В. Г.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1535—1539

Изучена конденсация $(CH_3)_3SiCl$ (**I**) с 1-хлорциклогексеном (**II**) и α-хлорстиролом (**III**) в условиях синтеза Вюрца. К суспензии 23 *г* Na в 200 *мл* эфира прибавляют 50 *г* **I**, 5 *мл* **II** и 2 *мл* $CH_3COOC_2H_5$; после

начала р-ции добавляют 60 *г* **II** (2 часа); через ~ 12 час. выделен триметилциклогексен-1-илсилан (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 70,5, 171,5/752, 1,4628, 0,8351 (приведен спектр комб. расс.). Аналогично из 30 *г* Na в 250 *мл* эфира, 60 *г* **I** и 69 *г* **III** получен триметил-α-стирилсилан, 36,5, 52/3, 1,5115, 0,8866. При замене **III** β-бромстиролом (**IV**) образуется большое кол-во полимера. $(C_3H_7)(CH_3)_2SiCH{=}CHC_6H_5$ получен Mg-органич. синтезом из 6,3 *г* Mg, 57 *г* **IV** и 30 *г* $(C_3H_7)(CH_3)_2SiCl$ (кипячение 6 час.), 26,5, 133/18, 1,5218, 0,8908. К C_4H_9MgBr (из 262 *г* C_4H_9Br) добавляют 65 *г* $CH_2{=}CHSiCl_3$, кипятят 5 час., выделен $R_3SiCH{=}CH_2$ (**V**) ($R = C_4H_9$), 78,9, 128/16, 123/13, 1,4494, 0,7988. Аналогично получены другие **V** (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, 65, 54,6/744, 1,3910, 0,6903; C_2H_5, 67, 146,5/750, 1,4345, 0,7728; C_3H_7, 51,5, 198,2/758,5, 1,4430, 0,7852. Взаимодействием 33 *г* $Cl_3SiCH{=}CHSiCl_3$ с 250 *г* абс. CH_3OH, 70 *г* C_5H_5N в 250 *мл* C_6H_6 получен $(CH_3O)_3SiCH{=}CHSi(OCH_3)_3$, 75, 80/2, 228—229/743, 1,4155. 1,0721. При добавлении 56 *г* $CH_2{=}CClSiCl_3$ к смеси 66 *г* C_5H_5N, 35 *г* абс. CH_3OH и 100 *мл* C_6H_6 образуется $(CH_3O)_3SiCCl{=}CH_2$, 50, 157,4/743, 1,4183, 1,1109. Аналогично получены $(CH_3O)_3SiCH{=}{=}CHCl$, 41, 164/746, 1,4195, 1,1097; $(C_2H_5O)_3SiCCl{=}CH_2$, —, 184/753, (разл.), 1,4161, 1,0145; из 100 *г* $C_2H_5(CH_3)_2$-$SiCl$, 75 *г* C_5H_5N, 300 *мл* эфира и 95 *г* 1-хлорбутин-2-ола-4 получен $(CH_3)_2(C_2H_5)SiOCH_2C{\equiv}CCH_2Cl$, 40, 58/2, 1,4593, 0,9965. Так же получен $(CH_3)_3SiOCH_2C{\equiv}CCH_2Cl$, 45, 71/6, 1,4538 ,0,9988. $(C_2H_5)_2SiCl_2$ в присутствии этилацетата в толуоле быстро реагирует с металлич. Na с образованием продуктов конденсации с мол. в. до 1200. При р-ции $CH_3(C_6H_5)Si(CH_2CH{=}CH_2)_2$ с диметилдитиофосфорной к-той (1 : 1) образуется $C_6H_5(CH_3)Si$-$[CH_2CH(CH_3)SP(S)(OCH_3)_2]_2$, 90, —, 1,5550, 1,1799. Из 48 *г* тиоуксусной к-ты и 10 *г* $(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2$ (65°) получен $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)SC(O)CH_3$, 87, 126—127/60, 1,4652, 0,9198. Mg-органич. синтезом получены следующие RR'_2SiCl: C_4H_9, CH_3, 47,5, 138,4/747, 1,4205, 0,8751; C_3H_7, CH_3, 37,5, 113,8/736, 1,4138, 0,8726; C_3H_7, C_2H_5, 21,2, 166,4/739, 1,4347, 0,9024. Г. Моцарев

36272. Синтез полиорганоалюмосилоксанов. Реакция обменного разложения натровых солей алкилсилантриолов и хлористого алюминия. Андрианов К. А., Жданов А. А., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 5, 1005—1007

При кипячении 10 час. эквимолярных кол-в $RSi(OH)_2ONa \cdot xH_2O$ (**Ia—б**, где **а** $R = C_6H_5$, **б** $R = C_2H_5$) и $AlCl_3$ в спирте образуется полимер $[(RSi(O)O)_3Al]n$, растворимый в органич. р-рителях. В тех же условиях **I** получен также из $NaO[Si(C_6H_5)(CH_3)O]_2Si(C_6H_5)$-$(CH_3)ONa$ (**II**). К 0,5 моля $C_6H_5SiCl_3$ в 100 *мл* эфира прибавляют смесь 200 *мл* воды и 100 *мл* эфира, полученный из эфирного слоя полимер сушат при 60—80° и растворяют в 100 *мл* 20%-ного р-ра NaOH в спирте, после отгонки р-рителя остаток сушат при 70°/25 *мм*, кристаллизуют из ацетона, содержащего 2% воды и сушат 12 час. при 45—50°, получен **Iа** ($x = 1,37$). Аналогично получен **Iб** ($x = 2$). Р-р 0,125 моля октаметилциклотетрасилоксана и 0,5 моля NaOH в 50 *мл* CH_3OH перемешивают 3 часа при 40°, упаривают досуха, остаток сушат при 130—150°, растворяют в водн. ацетоне и осаждают бензолом $[NaOSi(CH_3)_2]_2O \cdot 4H_2O$. Так же синтезирован **II**. Ф. Величко

36273. Органические соединения титана. Исино, Минами (Ishino Toshio, Minami Shin'-ichi), Кагаку но рёики, **J. Japan. Chem.**, 1957, **11**, № 9, 657—668 (японск.)

Обзор. Библ. 142 назв.

36274. Из области органических инсектофунгицидов. XXVI. Новый метод синтеза смешанных эфиров дитиофосфорной кислоты. Мельников Н. Н., Грапов А. Ф., Швецова-Шиловская К. Д. XXVII. Новый способ получения эфиров хлортиофосфорной кислоты. Мельников Н. Н., Мандельбаум Я. А., Свенцицкий Е. И., Баканова З. М., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 7, 1905—1907; 1908—1910

XXVI. Взаимодействием эквимолярных кол-в $(RO)_2$-$P(S)SK$ и $R'C_6H_4N_2X$ в воде в присутствии Cu при 0—2° и затем при 40—50° синтезированы следующие $(RO)_2P(S)SC_6H_4R'$ (**I**) (перечисляются R,R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, H, 54, 95—97/0,1, 1,5927, 1,2466; C_2H_5, H, 48, 102,5—104,5/0,1, 1,5629, 1,1823; CH_3, *о*-CH_3, 46,5, 101—102,5/0,1, 1,5660, 1,1644; CH_3, *м*-CH_3, 40, 102,5—102,8/0,1, 1,5662, 1,1729; CH_3, *п*-CH_3, 27,5, 104,5—105/0,15, 1,5829, 1.2136; C_2H_5, *о*-CH_3, 47,5, 118—118,5/0,2, 1,5642, 1,1696; C_2H_5, *м*-CH_3, 42, 105—107/0,09, 1,5624, 1,1781; C_2H_5, *п*-CH_3, 51, 110—112/0,12, 1,5639, 1,1779; C_2H_5, *м*-Cl, 45, 104,5—106,5/0,08, 1,5730, 1,2538; C_2H_5, *п*-Cl, 51,3, 122—123/0,2, 1,5750, 1,2627; C_2H_5, *п*-NO_2, 41,6, 137—139/0,1, —, —, т. пл. 45,5—46,5°. По инсектицидной активности **I** уступают тиофосу.

XXVII. Действием $(C_2H_5O)_2Mg \cdot 2C_2H_5OH$ (**II**) на эквимолярное кол-во $ROPSCl_2$ (30—45°, 2 часа, энергичное перемешивание) получены следующие $C_2H_5O(RO)$-$PSCl$ (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, 75,5, 79—80/17, 1,4740, 1,2506; *изо*-C_3H_7, 70, 84—85/10, 1,4620, 1,1561; C_4H_9, 70, 126—127/22, 1,4660, 1,1432; *изо*-C_5H_{11}. 70, 131—132/20, 1,4620, 1,0885; C_2H_5, 77, 96—98/25, $n^{25}D$ 1,4676, d_4^{20} 1,2017. $(C_2H_5O)_2PSCl$ получен также взаимодействием **II** с $PSCl_3$ в тех же условиях. Побочно образуются $(RO)_3PS$. $(C_2H_5O)_2Mg$, не содержащий спирта, в р-ции неактивен. Сообщение XXV см. РЖХим, 1957, 44609. Ф. Величко

36275. Фосфорные эфиры ванилина и некоторых его производных. Сегре, Ларицца (Esteri fosforici della vanillina e di alcuni suoi derivati. Segre Augusto, Larizza Angelo), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 5, 519—527 (итал.)

С целью получения терапевтически важных производных ванилина (**I**) синтезированы фосфорные эфиры (ФЭ) **I** и родственных ему в-в и изучены их свойства. Первичный ФЭ **I** (**II**) (締нованилиновый эфир фосфорной к-ты) получен р-цией 12,4 *г* $POCl_3$ (**III**) в 50 *мл* эфира (—20°, 1 час; ~20°, 12 час.) и р-ра 12 *г* **I** и 8 *г* $(C_2H_5)_3N$ (**IV**) в 450 *мл* эфира; эфирный р-р многократно извлечен водой (400 *мл*); водн. вытяжка после нейтр-ции CaO и отделения неорганич. осадка выпарена в вакууме; прибавлением 100 *мл* спирта выделена Ca-соль **II**, выход 14%. Вторичный ФЭ **I** (**V**) извлечен из эфирного р-ра дополнительным встряхиванием с 200 *мл* воды (6 час.) и аналогично выделен в виде Ca-соли, выход 13%; *бис*-2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) **V**, т. пл. 265° (разл.). Третичный (полный) ФЭ **I** синтезирован р-цией р-ра 12 *г* **I** и 8 *г* **IV** в 450 *мл* эфира и 12,4 *г* **III** в 50 *мл* эфира (20°, 24 часа); примесь хлоргидрата (ХГ) **IV** отмыта водой; выход 35%, т. пл. 152—153° (из этилацетата); *бис*-ДНФГ, т. пл. 229°; триоксим, т. пл. 136—137°. Первичный ФЭ ванилиновой к-ты (**VI** к-та; **VIa** ФЭ) получен р-цией 10,35 *г* **VI** и 12,85 *г* PCl_5 (~20°, 24 часа) и выделен в виде гексагидрата Ca-соли (**VII**), выход 41%. Трициклогексиламмониевая соль **VIa** получена пропусканием р-ра 350 *мг* **VII** в 350 *мл* воды через ионообменную смолу дауекс-50, затем к р-ру **VIa** прибавлено эквивалентное кол-во циклогексиламина (**VIII**); р-р выпарен в вакууме, остаток растворен в CH_3OH, прибавлен эфир; т. пл. 200—201°. Вторичный ФЭ этилового эфира ванилиновой к-ты (**IX**) синтезирован р-цией р-ров 8,46 *г* этилового эфира **VI** и 4,3 *г* **IV** в 300 *мл* эфира и 6,5 *г* **III** в 50 *мл* эфира (—20°, перемешивание 1 час; ~20°, 14 час.) с последующим извлечением ХГ **IV** водой, а **IX** 0,5 н. NaOH; из щел.

вытяжки IX выделен подкислением, выход 18%, т. пл. 238° (из CH_3OH + этилацетат). При упаривании эфирного слоя получен третичный ФЭ этилового эфира VI, выход 21%, т. пл. 99° (из CH_3OH). Первичный ФЭ диэтиламида **VI** (X) синтезирован приливанием 8 *г* III к охлажд. до —25° р-ру 11 *г* диэтиламида **VI** и 5,26 *г* IV в 80 *мл* C_6H_6 и 130 *мл* эфира (—25°, 2—3 часа; ~20°, 12 час.) и выделен в виде Ca-соли, выход 45%; путем ионообмена на колонке дауекс-50 и последующей р-ции с **VIII** получена *бис*-циклогексиламмониевая соль X, т. пл. 160°; LD_{50} **X** 240 *мг/кг*. Вторичный ФЭ диэтиламида **VI** получен прибавлением 3,4 *г* **III** в 20 *мл* C_6H_6 к р-ру 10 *г* диэтиламида **VI** и 4,5 *г* **IV** в 80 *мл* C_6H_6 (5°, 1 час; ~ 20°, 12 час.) и выделен в виде Na-соли, выход 50%, т. пл. 153—154° (из ацетона); LD_{50} 775 *мг/кг*. Чистота всех полученных в-в проверялась электрофорезом на бумаге. Приведены $\lambda_{макс}$ и ε УФ-спектров полученных веществ. А. Сергеев

36276. **Синтез фосфиновых кислот. Бидл, Кеннеди, Уилланс** (Synthesis of phosphinic acids. Biddle P., Kennedy J., Willans J. L.), Chemistry and Industry, 1957, № 45, 1481—1482 (англ.)

В подтверждение схемы р-ции PCl_3, $AlCl_3$ и RCl (Kinnear, Perren, J. Chem. Soc., 1952, 3437) из $C_6H_5PCl_2$ (I), $AlCl_3$ и RCl получены комплексы $C_6H_5RPCl_3 \cdot AlCl_3$, дающие при гидролизе $C_6H_5(R)P(O)OH$ (**II**). При р-ции $C_6H_6PCl_3$ и $AlCl_3$ в CCl_4 получен $C_6H_5P(O)(Cl)CCl_3$ (**III**), выход 50%, т. пл. 87°. Строение **III** доказано превращением его действием 10%-ного NaOH в $C_6H_5P(O)(OH)_2$, а разб. к-ты — в $C_6H_5P(O)(OH)CCl_3$, т. пл. 164,5°. Образование III подтверждает схему (см. ссылку выше), так как $[C_6H_5PCl_3]^+ [AlCl_4]^-$, продукт р-ции $I \cdot AlCl_3$ с Cl_2, не реагирует с CCl_4. **III** устойчив к действию воды. $I \cdot AlCl_3$ с C_3H_7Cl и CH_3Cl в CH_2Cl_2 дает после гидролиза соответственно II ($R = C_3H_7$ и CH_3), выходы 40 и 65%, т. пл. 87,5—88,5 и 136—136,5°. Образование $(C_2H_5)_2P(O)OC_2H_5$ при действии спирта на $C_2H_5PCl_2 \cdot AlCl_3$ объясняется дальнейшей р-цией комплекса с C_2H_5Cl. В. Гиляров

36277. **О смешанных эфирах** ***трет*-(1,1,1-трихлор)-бутилфосфористой кислоты. III. Абрамов В. С., Хайруллин В. К.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 9, 2381—2386

В продолжение работы (см. сообщение II, РЖХим, 1958, 32552) из $ROPCl_2$ [I, здесь и далее $R = (CH_3)_2C(CCl_3)$] и гликолей в присутствии C_5H_5N получены $ROPOC_2H_4O$ (II), $ROPOCH(CH_3)CH_2O$ (III), $ROPOC(CH_3)_2C(CH_3)_2O$ (IV) и $ROPOC_6H_4O$-*o* (**V**). Из I и первичных или вторичных спиртов получены $ROP(OR')_2$ (VI). Из третичных спиртов только $(CH_3)_2CH(OH)CN$ реагирует с образованием **VI.** Получены комплексы II—VI с CuCl (1 : 1). Перечисляются полученные в-ва, выход в %, т. кип. в °/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. в °C комплекса с CuCl: II, 62,5, 104/5, 1,4980, 1,4226,— (стеклообразная масса); III, 60, 97/1, 1,4891, 1,3665,— (стеклообразная масса); IV, 56,2, 122—123/3, т. пл. 60—61°, 1,4830, 1,2635, 174—175 (из хлф. безводного сп.); V, 95, 151/6, т. пл. 62—63°, —, —, 146 (разл.; из хлф.-лигр.); VI ($R = CH_3$), 79,2, 106/9, 1,4779, 1,3346, 157—158 (разл.; из абс. сп.); C_2H_5, 75, 90/1, 1,4700, 1,2898,— (густой сироп); C_4H_9, 62,2, 123—124/1, 1,4675, 1,1611,— (густой сироп); *изо*-C_3H_7, 75,6, 98/1,5, 1,4632, 1,1872, 144—144,5 (из абс. сп.); $(CH_2Cl)_2CH$, 58, 194—197/3, 1,5132, 1,4730,— (густой сироп); C_6H_{11}, 70, 183—184/3, 1,4985, 1,2105, 160—161 (из хлф.-CH_3OH); C_6H_5, 78, 189—190/2, 1,5640, 1,3130, 121—122 (из хлф.-абс. сп.); $(CH_3)_2C(CN)$, 61,4, 163/1, 1,4776, 1,2533, 148 (из хлф.-CH_3OH). Для получения II—VI к смеси 0,2 моля гликоля или 0,4 моля спирта и 0,4 моля C_5H_5N в 300—400 *мл* эфира при 0—5° добавляют по каплям 0,2 моля I, перемешивают при ~ 20° и нагревают до кипения эфира. I не реагирует с бензпинаконом в присутствии C_5H_5N в C_6H_6 или диоксане при 100°. В. Гиляров

36278. **Новый метод синтеза эфиров фосфиновых и тиофосфиновых кислот. XXVII. Присоединение диалкилфосфористых и диалкилтиофосфористых кислот к иденовым производным малонового эфира и ацетилацетона. Фосфонбарбитуровые кислоты. Пудовик А. М., Мошкина Т. М.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1611—1617

Присоединением $(RO)_2POH$ (I) или $(RO)_2PSH$ (II) к $CH_2{=}C(COOC_2H_5)_2$ (**III**), или I к $R'CH{=}C(COCH_3)_2$ (**IV**) в присутствии сухих алкоголятов щел. металлов получены соответственно продукты присоединения $(RO)_2P({=}X)CH_2CH(COOC_2H_5)_2$ (**V**), где X = O или S, и $(RO)_2P(O)CHR'CH(COCH_3)_2$ (**VI**); в присутствии спирт. р-ров алкоголятов **VI** расщепляются с образованием $(RO)_2P(O)CHR'CH_2COCH_3$ (**VII**). При р-ции **V** или его C-производных с мочевиной (**VIII**) или тиомочевиной (**IX**) получены фосфоналкильные производные барбитуровой и тиобарбитуровой к-т $(RO)_2P({=}X)CHR'CHCONHC({=}X')NHCO$ (**X**), где X и X' = O или S, R' = H, CH_3 или C_6H_5. Р-ция между $(RO)_3P$ (**XI**) и $BrCH(COOC_2H_5)_2$ (**XII**) протекает по схеме арбузовской перегруппировки, а не по аномальному механизму (РЖХим, 1956, 12955). Приводятся для **V** R, X, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: CH_3, O, 88, 172—173/11, 1,4424, 1,2034; C_2H_5, O, 71, 179—180/10, 1,4355, 1,1278; C_4H_9, O, 46, 204—205/14, 1,4410, 1,0750; C_2H_5, S, 51, 180—182/11, 1,4570, 1,1123. Приводятся для **VI** R,R', выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: CH_3, C_6H_5, 40, 198—200/5, 1,5388, —; C_2H_5, C_6H_5 (**VIa**), 35, 200—202/5, 1,5178, 1,1790; C_4H_9, C_6H_5, 42, 206—207/4, 1,4970, 1,1060; C_2H_5, CH_3, 50, 170—172/13, 1,4750, 1,1690. Приводятся для **X** R,R', X,X', т. пл. в °C: CH_3, CH_3, O, O, 105; C_2H_5, CH_3, O, O, 107; C_4H_9, CH_3, O, O, 110; C_2H_5, CH_3, S, O, 144; CH_3, CH_3, O, S, 177; C_2H_5, C_6H_5, O, O, 109; C_2H_5, C_6H_5, S, O, 110; C_2H_5, C_6H_5, O, S, 178; C_2H_5, C_6H_5, S, S, 179. То же для **X** (R' = H): CH_3, O, O, 97; C_2H_5, O, O, 100; C_4H_9, O, O, 109; C_2H_5, S, O, 98—100; CH_3, O, S, 161; C_2H_5, O, S, 162—163; C_4H_9, O, S, 168; C_2H_5, S, S, 163—164. Для получения **V** к 10—12 *г* **III** и эквимолярного кол-ва **I** или **II** прибавляют насыщ. р-р RONa и нагревают 15—20 мин. К смеси 10 *г* **IV** ($R' = C_6H_5$) и 11 *г* **I** ($R = C_2H_5$) добавляют небольшое кол-во сухого C_2H_5ONa, нагревают 30 мин. и получают **VIa.** При применении р-ра C_2H_5ONa в спирте получено 4,2 *г* **VII** ($R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5$) (**VIIa**), т. кип. 190—191°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5005, d_4^{20} 1,1269. При нагревании 4 *г* **VIa** в спирте, содержащем небольшое кол-во C_2H_5ONa, (2 часа, 100°) также получено 2,3 *г* **VIIa.** Для получения **X** к р-ру 0,03—0,04 моля C_2H_5ONa в 20—30 *мл* спирта добавляют 0,07 моля **VIII** или **IX** и 0,01 моля **V** или его C-производного и нагревают на масляной бане 6—7 час. Из 16,6 *г* **XI** и 23,9 *г* **XII** (3 часа, 100°) получено 17 *г* $(C_2H_5O)_2P(O)CH(COOC_2H_5)_2$ (**XIII**). Этот же продукт получен из $(C_2H_5O)_2POCl$ (**XIV**) и Na-малонового эфира. Из 1,4 *г* **XIII** и 2 *г* **VIII** получено 0,46 *г* $(C_2H_5O)_2P(O)CHCONHCONHCO$, т. пл. 97°. Добавляют 2 *г* Na к 10 *г* ацетилацетона и затем 15 *г* **XIV**, нагревают 12 час. при 100° и получают 5,3 *г* $(C_2H_5O)_2P(O)CH(COCH_3)_2$ (**XV**), т. кип. 161—162°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4328. Из 2 *г* **XV** и 3 *г* **VIII** (нагревание 10 час.) получено 0,4 *г* $(C_2H_5O)_2P(O)C{=}C(CH_3)NHCON{=}CCH_3$, т. пл. 115—117°. Сообщение XXVI см. РЖХим, 1957, 48040. С. Иоффе

36279. **Диазинон, продукты его разложения и их свойства. Марго, Жизен** (Diazinon, seine Zersetzungsprodukte und ihre Eigenschaften. Margot A.,

Gysin H.), Helv. Chim. acta, 1957, 40, № 6, 1562—1573 (нем.)

При длительном хранении технич. диазинона, т. е. диэтилового эфира 2-изопропил-4-метилпиримидилтиофосфорной-6 к-ты (I), а также эмульгированного р-ра I, он разлагается с образованием в-в, токсичных для теплокровных животных благодаря их высокой антихолинэстеразной активности (АХЭА). С целью исследования строения этих токсичных в-в и причин, обуславливающих такое превращение I, предпринято искусств. разложение I в различных условиях. Смешение I с твердыми слабо-щел. агентами (напр. $MgCO_3$) предотвращает его распад. Гидролитич. расщепление I с применением большого кол-ва воды приводит к образованию двух нетоксичных в-в — 2-изопропил-4-метилпиримидина (II), замещ. OH у C_6 (III), и $SP(OC_2H_5)_2OH$. Если же нагревать I с доступом воздуха в присутствии малого кол-ва воды, он вскоре приобретает высокую АХЭА. После такой обработки разб. к-та извлекает из него III, 6-этокси-II (IV), 6-этилмеркапто-II (V) и ди-(2-изопропил-4-метилпиримидил-6)-сульфид (VI). Все эти в-ва идентифицированы с синтетически полученными III—VI по их ИК-спектрам; они не могут быть причиной возникновения АХЭА, так как менее токсичны, чем I. Если извлечь полученную токсичную смесь петр. эфиром, обработать вытяжку 20%-ной HCl и разбавить кислый водн. слой водой, выпадает I, содержащий примесь в-ва с высокой АХЭА; оно было выделено и характеризовано как $(C_2H_5O)_2P(S)OP(O)(OC_2H_5)_2$ (VII). Строение VII было установлено по ИК-спектру и сравнением с синтетически полученным VII. Кроме того было обнаружено присутствие небольшого кол-ва $[(C_2H_5O)_2P(S)]_2O$ (VIII), также обладающего значительной АХЭА. Смесь чистого I с 14% VII и 3% VIII совпадает по АХЭА с образцом I, подвергнутым нагреванию. Обнаружено, что VII сравнительно мало устойчив — он гидролизуется в нейтр. среде в 50 раз скорее, чем I. Разложение технич. I при длительном хранении без нагревания протекает аналогично, т. е. с образованием VII и VIII; в обоих случаях разложение обязательно связано с наличием малого кол-ва воды. Поэтому тщательное удаление следов влаги и применение безводн. р-рителей значительно повышает устойчивость технич. I. Кипятят 1,5 часа 17 *г* 6-хлор-II (IX) (из III и $POCl_3$, т. кип. 84—85°/12 *мм*) с $NaOC_2H_5$ (из 2,3 *г* Na в 170 *мл* абс. сп.), фильтруют, выделяют 15 *г* IV, т. кип. 89—90°/12 *мм*. Из 34 *г* IX и р-ра 27,4 *г* 85%-ного KOH в 170 *мл* абс. спирта, насыщ. при 0—5° H_2S, получают (автоклав, 100—110°, 10 час., отгонка спирта, подкисление водн. р-ра CH_3COOH) 33 *г* 6-меркапто-II (X), т. пл. 160—161° (из сп.). Кипятят 8 час. 10,3 *г* K-соли X (из р-ра X в водн. р-ре KOH при упаривании в вакууме) в 50 *мл* абс. спирта с 10 *г* C_2H_5Br, выделяют 8,5 *г* V, т. кип. 115—116°/11 *мм*. Кипятят 3 часа 10,3 *г* K-соли X с 8,5 *г* IX в 50 *мл* абс. спирта, после отгонки спирта извлекают из остатка эфиром 8,3 *г* VI, т. кип. 146—147°/0,2 *мм*.

Е. Головчинская

36280. Химия селенофена. VI. Аминометилирование кетонов ряда селенофена. Юрьев Ю. К., Садовая Н. К., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1587—1590

При кипячении 2 часа (селениенил-2)-кетонов (I) с параформом и $NH(CH_3)_2 \cdot HCl$ в абс. спирте с последующим разбавлением водой и насыщением эфирной вытяжки HCl-газом образуются хлоргидраты β-диметиламиноалкилселениенилкетонов SeCR=CR′CR″=C-COCHR‴$CH_2N(CH_3)_2 \cdot HCl$ (II), дающие при кипячении 1 час со смесью 40%-ного NaOH и фенилгидразина в CH_3OH соответствующие пиразолины SeCR=CR′CR″=C-C=NN(C_6H_5)CHR‴CH_2 (III). Ниже приведены R, R′, R″, R‴, выход в %, т. пл. в °C синтезированных II, выход в % и т. пл. в °C соответствующих им III; в скобках даны т. кип. в °C/*мм* или т. пл. в °C, $n^{20}D$ и d_4^{20} исходных I: H, H, H, H, 54, 168—169, 58, 117; H, H, H, CH_3, 57, 150, —, —; H, H, CH_3, H, 57, 154—155, 50, 121—122 (119—120/20, 1,5930, 1,4802); H, H, CH_3, CH_3, 50, 138—139, —, —, (38—39, —, —); CH_3, H, CH_3, H, 45, 151—152, 42, 110—111 (121,5—122/10, 1,5849, 1,4042); H, CH_3, CH_3, H, 50, 153, 54, 123—124. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 25252.

Ф. Величко

36281. Химия селенофена. VII. Синтез и ацетилирование 3-арилселенофенов и 2,3-бензоселенофена. Юрьев Ю. К., Мезенцова Н. Н., Мелентьева Т. А., Трещова Е. Г., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2260—2267

Взаимодействием арилалкенов — 2-фенилбутена-2 (I), 1-фенилбутена-3 (II), 2-*п*-толилбутена (III) или стирола (IV) с SeO_2 при 450° синтезированы соответственно 3-фенил-(V), 2-фенил-(VI), 3-*п*-толил-(VII) и 2,3-бензселенофен (VIII). 79,2 *г* II и 66 *г* SeO_2 (постепенная возгонка в токе азота) пропущено над 20%-ной Cr_2O_3/Al_2O_3 при 450°, из катализата выделено 20 *г* жидкой фракции, содержащей C_6H_6, толуол, II, 25 *г* $C_{10}H_8$ и 0,8 *г* VI, т. пл. 38° (из сп.). Аналогично получены (перечислены: исходный арилалкен, продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °C, состав углеводородной фракции): I, V, 12,5, 97, C_6H_6, толуол, этилбензол (IX), изопропилбензол, α-метилстирол, *н*-пропилбензол, I; III, VII, 9,5, 113, C_6H_6, толуол, IX, 1,4-метилэтилбензол, I, III; IV, VIII, 8, 40, V, IX. Из катализата, полученного пропусканием I в токе N_2 при 500° над Se, смешанным с пористым фарфором, выделен перегонкой с паром V, выход 30%. Аналогично получен VII, выход 10%. Этим путем не удалось синтезировать VIII из IV и VI из II. Ацилированием кремнеуксусным ангидридом (РЖХим, 1956, 3957) из V, VII и VIII получены 2-ацетилпроизводные (перечислены последовательно выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона): 27, 173—174/5, 1,6420, 1,3950, 157—158; 31, 179—180/5, 1,6370, 1,4603, 176—177; 69, —, —, —, 261 (т. пл. 81°). Из приведенных кривых УФ-спектров V—VIII видно, что характер кривых определяется в основном гетероциклом.

Ф. Величко

36282. Химия селенофена. VIII. N-(селененаль-2)-амины, 2-фенил-4-(селененаль-2)-оксазолон-5,5-(селененаль-2)-тиазолидон-4-тион-2 (селененаль-2-роданин) и гидразотиазолинон селенофен-2-альдегида. Юрьев Ю. К., Мезенцова Н. Н., Балашова Т. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2536—2541

Взаимодействием селенофен-2-альдегида (I) с 2,3,4-R,R′,R″$C_6H_2NH_2$ в спирте или без р-рителя синтезированы соответствующие азометины (II) (перечислены R, R′, R″, время нагревания при 100° в часах, выход в %, т. пл. в °C, в скобках р-ритель): H, H, COOH, 0, 83,5, 200 (разл.; лед. CH_3COOH); COOH, H, H, 0, 80, 132 (сп.); H, NO_2, H, 1, 80, 93—94 (сп.); OH, H, H, 2, 70, 55 (CH_3OH); H, H, N=CHC=CHCH=CHSe, 2, 45, 187—188 (C_4H_9OH); H, H, H, 2, 70, —, т. кип. 189—190°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,6855, d_4^{20} 1,4262. Аналогично получены следующие II (перечисляются исходный амин и далее, как прежде): α-нафтиламин, 2, 60, 74—75, т. кип. 262°/12 *мм*; этилендиамин, 3, 30, 110 (водн. сп.); циклогексиламин, 0, 92,5, т. кип. 156°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5920, d_4^{20} 1,3082. При взаимодействии I с 11%-ным NH_4OH (~20°, 10—12 час.) образуется селеналь-2-гидрамид, выход 30%, т. пл. 100° (из водн. ацетона). При нагревании эквимолярных кол-в I, гиппуровой к-ты, безводн. CH_3COONa (III) и $(CH_3CO)_2O$ (60—70°, 1 час) образуется 2-фенил-4-(селеналь-2)-оксазолон-5, выход 80%, т. пл. 173—174°. Взаимодействием эквимолярных кол-в I и роданина в лед. CH_3COOH в присутствии III синтезирован 5-(селе-

[...]наль-2)-тиазолидон-4-тион-4, выход 91%, т. пл. 234°. Нагреванием 1 час при 100° 5 ммолей тиосемикарбазона I, т. пл. 176°, с 10 ммолями $ClCH_2COOH$ и 14 ммолями III получен гидразотиазолинон I, выход 80%, т. пл. 210°. В отличие от тиофен-2-альдегида, I не вступает в бензоиновую конденсацию и циангидриновый синтез по Зелинскому. Ф. Величко

36283. **Изучение теллурорганических соединений. I. Синтез и бактерицидная активность *симм*-диарилтеллуридов. Танияма, Миёси, Сакакибара, Утида** (Taniyama Hyozo, Miyoshi Fumihiko, Sakakibara Eiichi, Uchida Homare), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 2, 191—194 (японск.; рез. англ.)

В поисках бактерицидных в-в (БВ) взаимодействием ArN_2Cl с порошком Te в условиях, описанных ранее (Waters W. A., J. Chem. Soc., 1938, 1077), синтезированы следующие $(RC_6H_4)_2TeCl_2$ (I), здесь и далее: R = H (а), *о*-CH_3 (б), *м*-CH_3 (в), *п*-CH_3 (г), *о*-CH_3O (д), *м*-CH_3O (е), *п*-CH_3O (ж), *о*-C_2H_5O (з), *м*-C_2H_5O (и), *п*-C_2H_5O (к), *о*-Cl (л), *м*-Cl (м), *п*-Cl (н), *о*-Br (о), *м*-Br (п), *п*-Br (р) (приведены I, кол-во $ArNH_2$ в *г*, выход I в *г*, его т. пл. в °C): **Iа**, —, —, 159—160; **Iб**, 20, 5,2, 184—184,5; **Iв**, 7, 2,6, 128; **Iг**, 20, 8,6, 163,5—164; **Iд**, 20, 7,6, 184,5—185,5; **Iе**, 9,7, 3,7, 163; **Iж**, 20, 13,7, 182—183; **Iз**, 7,4, 1,1, 166; **Iи**, 7,5, 2,8, 114—115; **Iк**, 20, 4,9, 110; **Iл**, 14, 7,7, 192; **Iм**, 7, 1,3, 119—120; **Iн**, 7, 4,8, 182—183; **Iо**, 9,5, 2,4, 244—246; **Iп**, 9,5, 6,6, 143—144; **Iр**, 22, 13,1, 190. Нагреванием **Iж**, **Iр** с Na_2S (100°, 10 мин.) с последующим разбавлением водой и экстракцией продукта эфиром получены $(RC_6H_4)_2Te$ (**IIж, р**) (кол-во I в *г*, выход II в *г*, его т. пл. в °C): **IIж**, 2,1, 1,6, 56; **IIр**, 2,0, 1,6, 121. Действием Br_2 или J_2 на **IIж**, **IIр** синтезированы соответствующие $(RC_6H_4)_2TeX_2$ (**III**) (приведены X, кол-во II и выход III в *г*, т. пл. III в °C): **IIIж**, Br, 1,5, 2,0, 198; **IIIр**, Br, 1,5, 1,9, 195; **IIIж**, J, 1,6, 2,7, 198; **IIIр**, J, 1,5, 2,0, 231. Кипячением с водой и обезвоживанием продукта р-ции при 150° из (**IIа**), (**IIг**) получены $[(RC_6H_4)_2TeCl]_2O$ (**IV**), т. пл. 224 и 250°. **I** и **IV** обладают значительным бактерицидным действием по отношению к различным штаммам *M. tuberculosis*, причем пара-замещ. действуют, как правило, сильнее орто- и мета-замещ. Исключение составляет **Iк**, оказавшийся самым сильным БВ. Ф. Величко

36284. **Реакции в безводном фтористом водороде. III. Получение дихлордифторметана. Ярковский, Пешата, Гудлицкий** (Reakce v bezvodém fluorovodíku. III. Příprava dichlordifluormethanu. Jarkovský Lubomír, Pešata Václav, Hudlický Miloš), Chem. listy, 1957, **51**, № 4, 625—632 (чешск.)

Исследованы условия синтеза CCl_2F_2 р-цией CCl_4 с HF. Малые кол-ва SO_2 и воды не препятствуют р-ции, активность $SbCl_5$ как катализатора быстро понижается под действием CS_2 вследствие восстановления до $SbCl_3$; поэтому к технич. CCl_4 следует прибавить эквивалентное кол-во Cl_2. Рекомендуется применение 0,08 моля катализатора на 1 моль CCl_4, 10—20%-ный избыток HF и проведение р-ции при 100—120°. Продолжительность опыта (6,25 моля) ~ 16 час. 150 *г* $SbCl_5$, 1020 *г* CCl_4 и 300 *г* безводн. HF нагревают до 100—120°, пока давление не достигнет 30 *ат* (1—2 часа), после чего газообразные продукты конденсируют, выход CCl_2F_2 93%; наряду с ним получают 2% CCl_3F. Сообщение II см. Chem. listy, 1952, 46, 92. Jan Kovář

36285. **Синтезы и исследования фторорганических соединений. XVIII. Синтезы некоторых новых ди- и тригалоидозамещенных фторбензолов по реакции Бальца — Шимана. Павлат, Ола. XIX. Формилирование фтористым формилом. Ола, Кун. XX. Получение фторангидридов. Ола, Кун, Беке** (Szerves fluorvegyületek előállítása és vizsgálata. XVIII. Néhány új di- és trihalogén-fluorbenzol előállítása balzschiemann reakcióval. Pavláth Attila, Oláh György. XIX. Formilezés formilfluoriddal. Oláh György, Kuhn István. XX. Savfluoridok előállítása. Oláh György, Kuhn István, Beke István), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, **7**, № 2, 213—217, 219—223, 233—239 (венг.)

См. РЖХим, 1957, 37706, 37707, 63581.

36286. **Предпочтительные реакции обмена у высокофторированных галоидных алкилов. II. Некоторые реакции фторированных йодистых аллилов. Фейнберг, Миллер** (Preferential replacement reactions of highly fluorinated alkyl halides. II. Some reactions of fluorinated allyl iodides. Fainberg Arnold H., Miller William T., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 15, 4170—4174 (англ.)

При действии NaCl или LiBr на 3-йодпентафторпропен (I) в ацетоне образуются соответственно 3-хлор- (II) и 3-бромпентафторпропен (III). Действием LiCl III превращен в II, а действием NaJ в I. Еще легче реагирует с NaJ в ацетоне 2-хлор-3-бромтетрафторпропен (IV). При действии Br_2 или Cl_2 на I образуются соответственно III и II. Аналогично 2-хлор-3-йодтетрафторпропен (V) действием Br_2 превращен в **IV**. Напротив, из **III** и Br_2 образуется 1,2,3-трибромпентафторпропан (**VI**, **VII** пентафторпропан), а из **III** и Cl_2 — 1,2,3-трихлор-**VII** (**VIII**), 1,2-дихлор-3-бром-**VII** (**IX**), **VI** и смесь 1,2-дибром-3-хлор-**VII** (**X**) и 1,3-дибром-2-хлор-**VII** (**XI**). После обработки смеси **X** и **XI** р-ром NaJ в ацетоне выделены **II**, **I** и неизмененный **XI**. Из **I** и Zn-пыли в CH_3OH получены 3-метоксипентафторпропен-1 (**XII**) и 3H-пентафторпропен-1 (**XIII**), превращенный далее в 1,2-дихлор-3H-**VII** (**XIV**) и **VIII**. В аналогичных условиях в спирте из **I** получено 37% малонового эфира (вероятно, через $C_2H_5OCF_2CH_2CF_2OC_2H_5$) и 25% ненасыщ. в-ва неустановленного состава, содержащего F и Cl. В диоксане из **I** и Zn-пыли образуется перфторгексадиен-1,5 (**XV**), а из **V** — 2,5-дихлороктафторгексадиен-1,5 (**XVI**). Строение **XV** доказано окислением в $(CF_2COOH)_2$, выделенную в виде диэтилового эфира (**XVII**). Из **XV** при пиролизе образуется изомерное в-во, вероятно, перфторбицикло-[2,2,0]-гексан (**XVIII**). Смесь 129 *г* **I**, 58 *г* NaCl и 500 *мл* ацетона кипятили 10 дней с отгонкой **II** (здесь и далее при описании синтезов перечисляются выход, т. кип. в °C, $n^{20}D$ и d_4^{20}), 23 *г*, 6,2/738 *мм*, —, —, т. зам. —141°. В присутствии 1% воды р-ция идет в 3 раза быстрее. При кипячении 1 моля **I** и 1,2 моля LiBr в 800 *мл* ацетона за 7 час. образуется 90% **III**, 26,5, 1,3322, 1,8120; **VI**, —, 133,6, 1,4284, 2,4570, т. зам. —99,9°. К смеси 0,6 моля LiCl и 0,4 *л* ацетона при 0° прибавлено 0,5 моля **III**; через 3 часа получено 80% **II**. К 3,8 моля **I** при 20° в темноте за 1 час прибавлено 2,5 моля Br_2, причем образуется 95% **III**. Аналогично из 0,53 моля **V** и 0,3 моля Br_2 получен **IV**, 87%, 64,5, 1,3829, 1,8735, т. зам. —105°; дибромид, —, 87°/50 *мм*, 1,4719, 2,4955, т. зам. —54,5°. Через р-р 0,42 моля **I** в 200 *г* $(CCl_2F)_2$ пропускали Cl_2; выделено 85% **II**. После фотохим. хлорирования **III** получено 22% **VIII**, 73,8, 1,3502, 1,6540, т. зам. —141,5° (α) и —134,7° (β); 52% **IX**, 93,2, 1,3768, 1,9294, т. зам. —134,8°; 21% смеси **X** и **XI** (~1 : 2), т-ра кипения **III**, 9°/732 *мм*; ~1% **VI**. К р-ру 0,8 моля NaJ в 0,5 *л* ацетона прибавлено 0,36 моля смеси **X** и **XI**; через 6 дней (20°) выделено 18% **II**, 10% **I** и 59% **XI**, 113,1, 1,4026, 2,1903, т. зам. —106,2. К взвеси 120 *г* Zn-пыли в 0,7 *л* CH_3OH медленно прибавлено 0,75 моля **I**, выделено 16% **XII**, давшего азеотропную смесь с CH_3OH, т. кип. 35°/749 *мм*, и 74% **XIII**, т. кип. 1,8°, т. зам. —101,2°, d_4^0 1,4607; **XIV** (при 0—10°, при освещении), —, 56,3, 1,3295, 1,5886, т. зам. —91,1°; дибромид, —, 95,9, 1,3898, 2,2004, т. зам. —98,2°. Из **XIV** при хлорировании при 45—55° образуется **VIII**, выход ~ 100%. К взвеси 200 *г* Zn-пыли

в 1,5 л абс. диоксана медленно прибавлено 4 моля **I**; через несколько часов выделен **XV**, 83%, 59,6, 1,2960, 1,6090, т. зам. —70°; тетрахлорид, —, 89/50 *мм*, 1,3683, 1,8132. Аналогично из **V** получен **XVI**, 32%, 113,9, 1,3613, 1,6789, т. зам. —34,1°; азеотропная смесь с ~ 54% диоксана, —, 98,5/747 *мм*, 1,3989, —. К смеси 1,7 моля $KMnO_4$, 4,3 моля $NaHCO_3$ и 800 *мл* воды прибавлено 200 *мл* ацетона и за 1 час 0.5 моля **XV** при < 20°. По окончании р-ции и этерификации образовавшейся к-ты получен **XVII**, 60%, 96/20 *мм*, 1,3670, 1,2794, т. зам. —48,4°. Другим путем **XVII** синтезирован окислением перфторциклобутена, т. кип. 0,2°/740 *мм*. При пропускании паров **XV** через никелевую трубку при 450° (контакт 6 мин.) образуется **XVIII**, выход 70%, т. кип. 43,8°, т. пл. 41°; азеотропная смесь с CCl_4, т. кип. 41,6°/737 *мм*. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 11393. А. Берлин

36287. **Некоторые химические реакции трифторметилгипофторита. Портер, Кейди** (Some chemical reactions of trifluoromethyl hypofluorite. Porter Roger S., Cady George H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957. 79, № 21, 5625—5627 (англ.)

CF_3OF (I) реагирует при ~ 20° с Hg или Li с образованием COF_2 и соответственно Hg_2F_2 и LiF. При > 470° Ni, обработанный F_2, реагирует с **I** с выделением F_2. Конечными продуктами р-ции **I** и S при ~20° являются COF_2 и SF_4. Из **I** и Li_2CO_3 образуются CO_2, O_2 и LiF. При смешении равных объемов **I** и C_2F_4 и постепенном нагревании до < 20° происходит бурная р-ция с образованием CO и CF_4. При медленном контакте газообразных **I** и C_2F_4 получен твердый полимер типа тефлона. **I** присоединяется к перфторциклопентену (80°, 7 час.) с образованием перфторметоксициклопентана, т. кип. 56,7°, т. пл. от —114,1 до —115,2°, $d^{16,7}$ 1,722. С. Иоффе

36288. **Получение и исследование органических фтористых соединений. XXI. Получение фторацетальдегида и алифатических фторметилкетонов. Ола, Кун** (Szerves fluorvegyületek előállítása és vizsgálata. XXI. Fluoracetaldehid és alifás fluormetilketonok előállítása. Oláh György, Kuhn István), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 7, № 3-4, 481—483 (венг.)

См. РЖХим, 1957, 63581.

36289. **Реакции фторолефинов. Сообщение 6. Взаимодействие перфторизобутилена и перфторпропилена с нуклеофильными реагентами. Кнунянц И. Л., Герман Л. С., Дяткин Б. Л.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 11, 1353—1360

$(CF_3)_2C=CF_2$ (I) и $CF_3CF=CF_2$ (II) присоединяют нуклеофильные реагенты по месту кратной связи с образованием $(CF_3)_2CHCF_2X$ (III) и CF_3CFHCF_2X (IV) (здесь и далее **а** X = OCH_3, **б** X = OC_2H_5, **в** X = NH_2, **г** X = $N(C_2H_5)_2$, **д** X = NHC_6H_5). Наряду с этим замещается атом F в CF_2-группе с образованием $(CF_3)_2C=CFX$ (V) и $CF_3CF=CFX$ (VI). Из 0,35 моля **I** и 50 *мл* CH_3OH получены **IIIa** (здесь и далее при описании синтезов перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 64,7, 69,5—70/754, 1,283, 1,5000, и **Va**, 8, 101—102/754, 1,3170, 1,5078. Из спирта и **I** получены **IIIб**, 53, 83,5—84/763, 1.2950, 1,4061, и **Vб**, 10,8, 113,5—114/763, 1,3242, 1,3932. **Va** и **Vб** получены также дегидрофторированием **IIIa** и **IIIб** при помощи порошкообразного KOH в абс. эфире, выход 60% и 79,1% соответственно. 0,18 моля **IIIa**, 13 *мл* конц. H_2SO_4 и 9 *г* стекла (в порошке) нагревали в автоклаве 10 час. при 120°, после обычной обработки получен $(CF_3)_2CHCOOCH_3$, 77,5, 89/743, 1,3070, 1,4470; аналогичным образом нагреванием при 100° из **IIIб** получен $(CF_3)_2CHCOOC_2H_5$, 70, 102,5/750, 1,3161, 1,3554, омыленный нагреванием при 100° 18 час. с конц. H_2SO_4 в автоклаве в $(CF_3)_2CHCOOH$, выход 41%, т. пл. 49,5—50,5° (из гептана), т. кип. 124—126°/750 *мм*; хлорангидрид, 64, 57—59/752, 1,3086, 1,5492; амид, т. пл. 154,5—155,5° (из бзл.); анилид (VII), т. пл. 168,5—169° (из бзл.). **VII** получен также встряхиванием **Vб** с анилином с последующей обработкой реакционной смеси разб. HCl и водой, выход 45%. Р-цией 0,05 моля **Vб** с 0,11 моля $(C_2H_5)_2NH$ получен $(CF_3)_2C=C(OC_2H_5)N(C_2H_5)_2$, 84,5, 71/2, 1,4071, 1,2407, гидролизом которого разб. HCl при 100° получен $(CF_3)_2CHCON(C_2H_5)_2$ (VIII), т. пл. 51—51,5° (из гептана). В р-р 0,27 моля $HN(C_2H_5)_2$ в 75 *мл* абс. эфира при 0° вводилось 0,13 моля **I** (2,5 часа), получен **Vг**, 65, 66,5—67/10, 1,3810, 1,3256, при гидролизе которого образуется **VIII**, выход 85%. В р-р 0,12 моля анилина в 50 *мм* эфира пропускали **I**, после обычной обработки получено 11,8 *г* **Vд**, 77—79/28, 1,4148, 1,3869; при обработке последнего конц. H_2SO_4 получен **VII**. Р-р 0,125 моля **I** в 100 *мл* абс. эфира насыщали NH_3 (—60°, 2,5 часа), к реакционной смеси при 0° добавили 20 *мл* воды, получены нитрил α-гидроперфторизомасляной к-ты, 21, 64—65/750, 1,27, 1,4560, и амид, выход 13%. Р-ция протекает, по-видимому, через **IIIв**. **II** реагирует с CH_3OH с образованием **IVa** (РЖХим, 1954, 10556) и **VIa**, строение которого доказано омылением его дибромида конц. H_2SO_4 в присутствии порошка стекла в $CF_3CFBrCOOCH_3$, 56, 106—106,5/733, 1,3617, 1,6257; амид, т. пл. 90—90,5° (из гептана). **IVa** превращен в $CF_3CFHCOOC_2H_5$, т. кип. 94°/750 *мм*, $n^{20}D$ 1,3198, и затем в амид, выход 96%, т. пл. 58—59° (из бзл.), дегидратированный в CF_3CFHCN (IX), 80,3, 41,5—42,5/746, 1,27, 1,3600. **IX** образуется также при пропускании 0,42 моля **II** в смесь 100 *мл* диоксана и 20 *мл* 30%-ного NH_3, выход 46,5%. В р-р 0,55 моля безводн. $(C_2H_5)_2NH$ в 70 *мл* абс. эфира ввели за 2 часа 0,245 моля **II**, получена смесь **IVг** и **VIг**, при гидролизе которой водой образуется $CF_3CFHCON(C_2H_5)_2$, т. кип. 89—90°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,3910. Сообщение 5 см. РЖХим, 1957, 63582. Р. Стерлин

36290. **Изучение органических соединений фтора. VIII. N-замещенные фторацетамиды как инсектициды и дератизаторы. Бергман, Мозес, Ниман** (Studies on organic fluorine compounds. VIII. N-substituted fluoroacetamides as insecticides and rodenticides. Bergmann Ernst D., Meses P., Neeman M.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 7, 400—404 (англ.)

Описано получение FCH_2CONHR (I) и FCH_2CONR_2' (II) и проведено их испытание на личинках домашних мух и на крысах. Для получения **I** и **II** 55 ммоля FCH_2COCl в 2 объемах $CHCl_3$ добавляют по каплям при 0° к 50 ммолям амина в 0,1 моля пиридина, через 1—2 часа (~20°) отгоняют $CHCl_3$. **II**, N-(фторацетил)-пиперидин (III) и N-(фторацетил)-морфолин (IV) получены после экстрагирования остатка эфиром. **I** выделены растворением остатка в воде и охлаждением р-ра 12 час. Приводятся для **I** R, выход в %, т. пл. в °С (из водн. CH_3OH): *изо*-C_4H_9 (**V**), 75, 35—36; C_6H_{11} (**VI**), 38, 93—94; C_6H_5 (**VII**), 78, 71—72; *n*-$CH_3C_6H_4$ (**VIII**), 95, 124—126; *n*-$CH_3OC_6H_4$ (**IX**), 83, 97—99 (из бзл.-лигр.); *n*-FC_6H_4 (**X**), 60, 114—115; *n*-ClC_6H_4 (**XI**), 96, 126—127; *n*-BrC_6H_4 (**XII**), 80, 132; *n*-$C_6H_5C_6H_4$ (**XIII**), 95, 174—175 (из лед. CH_3COOH); 1-$C_{10}H_7$ (**XIV**), 97, 129—130; 2-$C_{10}H_7$ (**XV**), 97, 105; α-пиридил (**XVI**), 52, 60—61. Приводятся для **II** R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{22}D$, d_4^{22}: C_3H_7 (**XVIII**), 75, 57/0,025, 1,4397, 1,1019; C_4H_9 (**XVIII**), 34, 78/0,045, 1,4423, 0,998; *изо*-C_5H_{11} (**XIX**), 60, 100/0,03, 1,4433, 0.887; **III**, 20, 78/0,025, 1,4740, 1,169; **IV**, 13, 75/0,015, 1,4768, 1,296. Наиболее активны по отношению к личинкам мух **V**, **VII**, **VIII**, **X**, **XI**, **XII** и **XVI**, близкие к силе действия FCH_2CONH_2 и $CH_2FCOONa$. Несколько меньшую активность обнаруживают **IX**, **XIII**, **XIV** и **XV**. Совсем неактивны **XVII**, **XVIII** и **XIX**. Слабую активность проявляют **III** и **IV**

в-ва VII, VIII, X и XI обладают заметной контактной активностью на взрослых мухах, увеличение размера заместителя снижает активность. LD_{50} на крысах для VII—XVI составляет 0,02—0,06 *ммолей/кг*, за исключением XIII (0,12 *ммолей/кг* внутрибрюшинно) и X (0,01 *ммолей/кг* перорально). Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 19278. С. Иоффе

36291. **Новый метод получения ароматических фтористых соединений. Барбен, Сушицкий** (A new method for the preparation of aromatic. fluorine compounds. Barben I. K., Suschitzky H.), Chemistry and Industry, 1957, № 30, 1039—1040 (англ.)

При обработке борфторидов 2-нитро-3(4)(6)-метилфенил-диазония в ацетоне при ~ 20° CuCl не образуются соответствующие фторнитротолуолы (РЖХим, 1957, 51335); вместо этого происходит деаминирование или замена диазогруппы на Cl. Приводятся положения заместителей по отношению к N_2BF_4-группе, продукты р-ции, выход в %: 2-NO_2, нитробензол, 85; 2-NO_2, 4-CH_3, 1-хлор-4-метил-2-нитробензол, 50; 2-NO_2, 6-CH_3, 1-метил-3-нитробензол и 1-хлор-2-метил-6-нитробензол, 60; 2-NO_2, 3-CH_3, 1-метил-2-нитробензол, 75; 4-COOH, бензойная к-та, 33, 4-хлорбензойная к-та, 16. С. Иоффе

36292. **Взаимодействие 2,4-динитрохлорбензола и 2,4-динитробромбензола с фторидами. Ворожцов Н. Н., мл., Якобсон Г. Г.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 6, 1672—1676

Нагреванием 2,4-динитрохлорбензола (I) с безводн. KF получен 2,4-динитрофторбензол (II) с выходом >90%. При р-ции I с KHF_2 выход II снижается до 17%. Из I и NH_4F (5 час., 170—180°) получен 2,4-динитроанилин (III) с выходом > 70%. При нагревании I с KF в спиртах образуются 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3OR$ (IV); в C_6H_6 или толуоле выход эфиров резко снижается. 2,4-динитробромбензол (V) реагирует аналогично I, но с меньшей скоростью. I не реагирует со спирт. р-рами NaF и KHF_2; при применении NH_4F в этих условиях образуется только III с незначительным выходом. Нагревают 7 час. при 190—200° смесь 30,4 *г* I и 10,5 *г* безводн. KF, экстрагируют C_6H_6 II (25,6 *г*), т. пл. 27° (из CH_3OH). Побочно образуется 2,2′,4,4′-тетранитродифениловый эфир, выход 2,5%, т. пл. 194—195°. Нагревают 0,01 моля I со спиртами в присутствии безводн. KF (80—120°, 6—15 час.), получены следующие IV (приводятся R, выход в %): CH_3, 51; C_2H_5, 62; $C_{18}H_{37}$, 23, т. пл. 65,5°; $C_6H_5CH_2$, 86; $C_6H_5CH_2CH_2$, 39; $C_6H_5CH_2CH_2CH_2$, 28, т. пл. 86,5°; C_6H_5, 93. При замене в этой р-ции I на V выходы IV равны: C_2H_5, 51; $C_6H_5CH_2$, 68; C_6H_5, 74. С. Иоффе

36293. **Восстановительное расщепление ферроцена. Трайфан, Николас** (Reductive cleavage of ferrocene. Trifan Daniel S., Nicholas Louis). J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 11, 2746—2749 (англ.)

Описан метод расщепления ферроцена (I) до циклопентадиена (II) и пирофорного Fe действием металлов в этиламине (III) или в жидком NH_3. Р-р 29,39 *г* I в 500 *мл* III добавляют (2 мин.) к 21 *г* Li, после прибавления воды отделяют Fe, экстрагируют C_6H_6, вытяжку кипятят 12 час. с 26,6 *г* малеинового ангидрида (IV), выход *цис-эндо*-бицикло-[2,2,1]-гептен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты (V) 71%, т. пл. 177,5—179° (из воды). 37,2 *г* I в 300 *мл* III добавляют к 18 *г* Li, через 3 мин. смесь выливают на лед, выход II 53%. К 30 *г* I в 500 *мл* эфира при охлаждении сухим льдом добавляют 50 *г* Ca и при перемешивании пропускают сухой NH_3 до конденсации 200—300 *мл* NH_3, через 5 час. добавляют по каплям 150 *мл* воды, эфирный слой декантируют, остаток обрабатывают C_6H_6, эфирный слой и бензольную вытяжку кипятят 12 час. с 26,3 *г* IV, выделено 1,79 *г* V и 22,17 *г* I. Н. Симукова

36294. **Органическая химия ферроцена. I. Ацилирование диалкилферроценов. Райнхарт, Моц, Мун** (Organic chemistry of ferrocene. I. The acetylation of dialkylferrocenes. Rinehart Kenneth L., Jr, Motz Kaye L., Moon Sung), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 11, 2749—2754 (англ.)

Ацилированием по Фриделю — Крафтсу 1,1′-диметилферроцена (I) получены 2-α-ацетил-(II) и 3-β-ацетил-1,1′-диметилферроцен (III) в отношении 3 : 7. Аналогично из 1,1′-диизопропилферроцена (IV) получены 2-α-ацетил-(V) и 3-β-ацетилдиизопропилферроцен (VI) в отношении 2 : 9. II и III окислены до соответствующих карбоновых к-т (VII—VIII) и восстановлены до этилдиалкилферроценов (IX—X). К смеси 20,4 *г* I и 14,6 *г* $AlCl_3$ в 300 *мл* CH_2Cl_2 (XI) при охлаждении добавляют (3 часа) 4,72 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (XII) в 25 *мл* XI, через час (20°) смесь выливают на лед, остаток после отгонки XI хроматографируют на Al_2O_3, выделен I и 72% смеси II и III, которая повторным хроматографированием разделена на II, т. пл. 15—16° (из пентана), и III, т. пл. 48,4—48,6. Смесь 1 *г* II, 2 *мл* C_5H_5N и 1,1 *г* J_2 перемешивают (12 час., 20°, 90 мин., 100°) и после разбавления 0,6 н. NaOH (24 часа, 20°; 1 час, 100°) фильтрат подкисляют лед. CH_3COOH, выделена VII, выход 18%, т. пл. 118—118,5 (из эф.), pK_a в воде 5,4 ± 0,1. Аналогично из III получена VIII, выход 37%, т. пл. 106—106,5, pK_a в воде 4,7 ± 01. II восстановлен H_2 над PtO_2 в лед. CH_3COOH (24 часа, 20°, 3,5 *ат*), после хроматографирования выделен жидкий IX. Из III аналогично получен X. К смеси 8,75 *г* IV и 4,86 *г* $AlCl_3$ в 100 *мл* XI при охлаждении добавляют (1 час) 1,65 *г* XII в 25 *мл* XI, перемешивают 12 час. (20°). Выделено 3,6 *г* IV и 4,54 *г* смеси V (17%) и VI (83%). Приведены данные УФ-спектров II, III, V и VI, ИК-спектров IX—X. Н. Симукова

36295. **Ацилирование ферроцена и реакции конденсации с участием α-водородного атома ацетилферроцена. Хаусер, Линдси** (Certain acylations of ferrocene and some condensations involving the α-hydrogen of acetylferrocene. Hauser Charles R., Lindsay Jacque K.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 482—485 (англ.)

Разработан метод синтеза ацетилферроцена (I) из ферроцена (II) и $(CH_3CO)_2O$ в присутствии BF_3. Найдено, что диацетилферроцен в этих условиях не образуется. Тем же методом получен пропионилферроцен (III). Осуществлена конденсация I с C_6H_5CHO, приводящая к β-фенилакрилоилферроцену (IV). Показано, что конденсация по Кляйзену I с $C_6H_5COOCH_3$ и с $(C_2H_5O)_2CO$ приводит соответственно к α-бензоилацетилферроцену (V) и к α-карбэтоксиацетилферроцену (VI). Взаимодействием V с N_2H_4 получен 5-фенил-3-ферроценилпиразол (VII), а из VI и $C_6H_5NHNH_2$ — 1-фенил-3-ферроценилпиразолон-5 (VIII). Из V получено внутрикомплексное Cu-производное. Показано, что I в присутствии BF_3 не вступает в конденсации альдольную и по Кляйзену. Авторы объясняют это тем, что I не образует с BF_3 комплекса енольного типа или этот комплекс недостаточно реакционноспособен. Показано, что оксим ацетилферроцена неспособен к перегруппировке Бекмана в присутствии полифосфорной к-ты и BF_3. Из 0,5 моля II и 1 моля $(CH_3CO)_2O$ в 800 *мл* CH_2Cl_2 в присутствии BF_3 (р-р насыщен BF_3 при 0°) получают (0,5 часа, 0°; 4 часа, 15—20°; разложение р-ром CH_3COONa) I, выход 90%, т. пл. 85—86° (из гексана). I получают также взаимодействием комплекса $CH_3COOC_2H_5 \cdot BF_3$ (получен насыщением р-ра 3 молей $CH_3COOC_2H_5$ в 100 *мл* дихлорэтана BF_3 при 0°) с 1 молем II и 2 молями $(CH_3CO)_2O$ в 800 *мл* дихлорэтана (1 час, ~ 0°; 3 часа, 15—20°), выход 88%. Последним способом из 0,1 моля (CH_3CH_2-

$CO)_2O$ получают также III, выход 23 *г*, маслообразен; оксим, т. пл. 140—142°. Взаимодействием 0,043 моля I и 0,043 моля C_6H_5CHO в 20 *мл* 95%-ного спирта и 0,055 моля NaOH в 20 *мл* воды и 10 *мл* спирта (2 часа, 15—20°) получают IV, выход 70%, т. пл. 141—142° (из сп.). К 0,4 моля KNH_2 в 500 *мл* жидкого NH_3 прибавляют 0,2 моля I (прибавление 30 мин., перемешивание 15 мин.), затем прибавляют 0,4 моля $C_6H_5COOCH_3$ в 100 *мл* эфира (1 час), удаляют NH_3, кипятят эфирный р-р 10 мин. и получают V, выход 63%, т. пл. 106—107° (из *н*-гептана); Cu-производное, т. пл. 234—235° (разл.; из бзл.-петр. эф., 10 : 1). Нагреванием (1 час, 100°) 1 *г* V и 5 *г* 95%-ного N_2H_4 в 210 *мл* абс. спирта синтезируют VII, выход 61%, т. пл. 267—269° (из сп.). Конденсацию I с $(C_2H_5O)_2CO$ проводят так же, как с $C_6H_5COOCH_3$ (кипячение 30 мин.), и получают VI, выход 65%, т. пл. 57,5—58,5° (из гексана-бзл., 9 : 1). Кипячением 2 *г* VI в 10 *мл* спирта и 2 *г* $C_6H_5NHNH_2$ в 10 *мл* 50%-ной водн. CH_3COOH синтезируют VIII, выход 89%, т. пл. 186—188° (из сп.). Н. Волькенау

36296. Исследования в области ферроцена. I. Некоторые реакции соединений, родственных монобензоилферроцену. Уэлики, Гулд (Studies in the ferrocene series. I. Some reactions of compounds related to monobenzoylferrocene. Weliky Norman, Gould Edwin S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2742—2746 (англ.)

По р-ции Фриделя — Крафтса из ферроцена (I) синтезированы $RCOC_6H_5$ (II) (R здесь и далее ферроценильный радикал) и $RCOC_6H_4OCH_3$-*n* (III). Из I и C_6H_5NCO (IV) получен $RCONHC_6H_5$ **(V), синтезированный** также бекмановской перегруппировкой оксима II (IIa). Восстановлением II в различных условиях получены $RCH(OH)C_6H_5$ (VI), 1,2-диффероценил-1,2-дифенилэтандиол-1,2 (VII), фенилферроценилметан (VIII), $R_2C(C_6H_5)OH$ (IX). Перегруппировкой VII получен $R_2C(C_6H_5)COC_6H_5$ (X), строение которого подтверждено превращением в фенилдиферроценилметан (XI), полученный также дальнейшим восстановлением IX. 42 *г* C_6H_5COCl и 42 *г* $AlCl_3$ в CS_2 добавлены (30 мин.) к теплому р-ру 55 *г* I в 180 *мл* CS_2, через 20 час. после обычной обработки и хроматографирования на Al_2O_3 выделен II, выход 67%, т. пл. 108—109° (из гексана). III получен аналогично из 15 *г* $AlBr_3$ и 9,3 *г* *n*-$CH_3OC_6H_4COCl$ в 70 *мл* CS_2 и 10 *г* I в 50 *мл* CS_2, выход 23%, т. пл. 82—83° (из водн. CH_3OH); IIa, т. пл. 158—159° (разл.). 1 *г* IIa перегруппирован через тозилат в V, выход 0,23 *г*, т. пл. 208—210° (из бзл.). К 5 *г* I и 2,9 *г* IV в 100 *мл* CS_2 добавлено 3,7 *г* $AlCl_3$, смесь нагревали 1 час, выход V 60%. К р-ру CH_3MgBr (из 0,65 *г* Mg) добавлено 0,07 *г* $CoCl_2$ и по каплям р-р 2 *г* II в C_6H_6, выход VII 38%, т. пл. 125—145° (разл.). В р-р 20 *мг* VII в 5 *мл* C_6H_6 пропускают 2 мин. HCl (газ), через 3 дня выделено 5 *мг* II и 4 *мг* X, т. пл. 211° (разл.). К 0,3 *г* II в 1 *мл* абс. спирта добавляют 0,6 *г* амальгамированного Zn и 2 *мл* спирт. р-ра HCl (30 мин.), р-р нагревают (1 час, 100°), через 12 час. после разбавления водой экстрагируют бензолом 0,1 *г* X. 20 *мг* X нагревают 24 часа (100°) с 5%-ным спирт. р-ром KOH, выход XI 10 *мг*, т. пл. 123—124° (из водн. сп.). К р-ру 0,5 *г* II в 5 *мл* CH_3COOH добавляют 5 *г* Zn-пыли, 15 *мл* CH_3COOH, через 3 часа еще 5 *г* Zn-пыли и 10 *мл* конц. HCl, выход VIII 27%, т. пл. 70—74° (из петр. эф.). К р-ру 6 *г* $LiAlH_4$ в 150 *мл* эфира добавляют р-р 10 *г* II в 600 *мл* эфира, смесь перемешивают 2 часа, выход VI 96%, т. пл. 81—82° (из петр. эф.). Действием на VI PBr_3 вместо бромида образуется $R(C_6H_5)CHOCH(C_6H_5)R$, т. пл. 52—56°. Нагреванием VI с водн. CH_3OH получен метиловый эфир VI, т. пл. 111—112° (из водн. CH_3OH). Из 1 *г* II по Меервейну — Понндорфу получено 0,35 *г* изопропилового эфира VI, т. пл. 74—75°. К 0,25 *г* II в 3 *мл* C_6H_6 добавляют 2,5 *г* 5%-ной Hg/Na, через 2 часа после обработки водой выход IX 35 *мг*, т. пл. 150—170° (разл.). Нагреванием IX с Zn-пылью (15 мин.) в спирте получен XI. 30 *мг* IX нагревают 7,5 часа с CH_3OH, выход метилового эфира IX 28 *мг*, т. пл. 158° (разл.). Приведены данные ИК-спектров полученных в-в, а также УФ-спектров и спектров в видимой области для II, III, V и VII.

Н. Симукова

36297. Органические титановые соединения. Таками, Кагаку когё сирё, Chem. Engr's Digest, 1957, 25, № 4, 146—154 (японск.)

Обзор. Библ. 120 назв.

36298 Д. Синтез и изучение некоторых производных полициклических углеводородов, получаемых диеновым синтезом. Кукаленко С. С. Автореф. дисс. канд. хим. н., Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгисидам, М., 1957

36299 Д. Алкилирование галоидпроизводных циклических углеводородов. Бабаханов Р. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т нефти АН АзербССР, Баку, 1957

36300 Д. Синтез 1-арил-3-хлорбутенов-2 и их свойства. (О некоторых возможностях получения аномальных продуктов при реакциях Гриньяра — Зайцева). Дургарян А. А., Автореф. дисс. канд. хим. н., Ереванск. ун-т, Ереван, 1957

36301 Д. Действие арилатов натрия на жирноароматические α-бромкетоны. Угольникова Г. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., ЛГУ, Л., 1957

36302 Д. Синтез и превращения кремнийсодержащих нитрилов. Вдовин В. М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1957

См. также; разделы *Промышленный органический синтез* **и** *Промышленный синтез красителей* **и рефераты:** Соединения алифатич. 35503, 37244, 37336, 37344; 13942Бх; алициклич. 37248, 37250; ароматич. 35125, 35491, 35502, 35668, 37180, 37181, 37184, 37243, 37246, 37247, 37256, 37260, 37328, 37337, 37387, 37389, 37398; 13432Бх; гетероциклич. 31786, 35688, 37245, 35251—35253, 37255, 37258, 37262, 37263, 37357, 37384; элементоорганич. 35142. 37329—37333, 38050; с мечеными атомами 35143; 13969Бх

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. Н. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

36303. Ионофорез углеводов. Часть VI. Стерический эффект в реакции некоторых пирановых производных с боратными ионами. Фостер (Ionophoresis of carbohydrates. Part VI. A steric effect in the reaction of certain pyran derivatives with borate ions. Foster A. B.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4214—4218 (англ.)

Определены величины M_G (показателей подвижностей в-в при ионофорезе на бумаге) в боратном буфере при pH 10, отнесенных к подвижности D-глюкозы (РЖХим, 1953, 8321) для ряда метилпиранозидов (МП), а также для 1,5-ангидридов моноз. Исходя из того, что величина M_G является удобной характеристикой интенсивности взаимодействия гидроксилсодержащих в-в с боратными ионами (БИ), меньшие значения M_G для β-форм МП сравнительно с их аномерами, объясняются пространственными затруднениями, которые оказывает CH_3O-группа, находящаяся в *цис*-положении рядом с двумя *цис*-OH-группами

взаимодействующими с БИ. При этом допускается, что с БИ в-ва реагируют в полукресловидной стерич. форме, что иллюстрируется на примере МП β-D-ликсозы и его α-аномера. Обсуждаются аналогичного типа явления в ряду циклогексана. Часть V см. РЖХим, 1957, 74513.

В. Векслер

36304. **Винилирование D-глюкозы и ее ацетонпроизводных.** **Михантьев Б. И., Лапенко В. Л.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2840—2841

Действием ацетилена (150°, 90 *атм*, 7 час.) на 20 *г* 1:2,5:6-диизопропилиден-D-глюкозы в 300 *мл* диоксана в присутствии 4 *г* KOH получено 54,5% 3-винил-1:2,5:6-диизопропилиден-D-глюкозы (I), т. кип. 115—116/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,468, d_{20}^{20} 1,171. При гидрировании I в присутствии скелетного Ni получено 77% 3-этил-1:2,5:6-диизопропилиден-D-глюкозы, т. кип. 105—106°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,520, d_{20}^{20} 1,138. Частичный гидролиз I (20 капель конц. H_2SO_4 на 25 *мл* спирта) при 18—20° дает 5:6-изопропилиден-D-глюкозу. В аналогичных условиях из ацетилена и D-глюкозы получается дивинильное производное, выход не превышает 6%.

В. Векслер

36305. **3-оксиэтил-D-глюкоза и некоторые из ее производных.** **Кример, Браунелл, Первес** (3-O-hydroxyethyl-D-glucose and some of its derivatives. Creamer G. B., Brownell H. H., Purves C. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 18, 5039—5043 (англ.)

Взаимодействием 1,79 моля окиси этилена (I) с р-ром 0,385 моля 1:2,5:6-диизопропилиден-D-глюкозы (II) в 1,5 *л* 5%-ного NaOH (1,5 часа, 55°) с последующим гидролизом 0,1%-ной HCl получена 3-оксиэтил-α-D-глюкоза (III), выход 21 *г*, т. пл. 134—135° (и сп.), [α] D+93°→+51,4° (*c* 1,13; вода). Фенилозазон **III**, выход 42%, т. пл. 163° (из водн. сп.; разл.). Пентаацетат **III** (IV), выход 62%, т. пл. 82,5° (из водн. CH_3OH), [α] D−3,7° (*c* 1,5; хлф.). При больших избытках I образуются в-ва, содержащие до 4 остатков I на остаток II. Из 38,8 *г* **IV** с HBr-лед. CH_3COOH получена 3-ацетоксиэтил-1-бромацетил-2,4,6-триацетил-β-D-глюкоза (V), выход 45 *г*, сироп, [α] D+130° (*c* 1,58; хлф.). **V** превращена в 3-ацетоксиэтил-2,4,6-триацетил-β-D-бензилглюкозид (VI), т. пл. 113—114° (из сп.), [α] D—57,4° (*c* 2,39; хлф.). Дезацетилированием 10 *г* **VI** с $Ba(OCH_3)_2$ получен 3-оксиэтил-β-D-бензилглюкозид (**VII**), выход 6,5 *г*, сироп, [α] D−44,9° (*c* 2,06; вода). Тетра-*n*-толуолсульфонат VII (8 дней, ~20°), [α] D—4,2° (*c* 2,74; хлф.). Из эквимолярных кол-в **VII** и *n*-толуолсульфохлорида при 0° с последующим ацетилированием получен 3-*n*-толуолсульфоксиэтил-2,4,6-триацетил-β-D-бензилглюкозид. выход 92%, [α] D—43,6° (хлф.), образующий с NaJ 3-йодэтил-2,4,6-триацетил-β-D-бензилглюкозид, выход 90%, т. пл. 114—115° (из. сп.), [α] D—26,8° (хлф.).

Н. Сидорова

36306. **Щелочной гидролиз нитратов глюкозы.** **О'Мира, Шеперд** (The alkaline hydrolysis of glucose nitrates. O'Meara D., Shepherd D. M.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3377—3380 (англ.)

Изучен щел. гидролиз нитратов метил-β-D-глюкозида и их производных. Выделение при р-ции неорганич. нитрита (I) указывает на протекание р-ции по типу E_{CO}, т. е. с элиминированием β-водорода (РЖХим, 1954, 35905; 1956, 46798). Показано, что степень нитрации и природа других заместителей оказывают влияние на степень прохождения E_{CO}-р-ции. Так, при гидролизе мононитрата β-D-глюкозида получается мало I, но при увеличении числа нитрогрупп, напр., при гидролизе 2,3-динитрата метил-β-D-глюкозида, возрастает доля E_{CO}-р-ции. Замещение свободной OH-группы на этилиденовую или метильную группу влияет в этом же направлении. При гидролизе ацетатов моно- и динитратов ацетильные группы омыляются раньше. В случае тринитрата 6-ацетил-β-D-метилглюкозида денитрация происходит предпочтительней, чем дезацетилирование, но при гидролизе тринитрата 2-ацетил-β-D-метилглюкозида удается выделить 3,4,6-тринитрат β-D-метилглюкозида. Если гидролиз 2,3-динитрата 4:6-этилиден-β-D-метилглюкозида прервать после потребления 1 *г-экв* щелочи и выделения 1 *г-экв* I, то можно выделить α-дикетон как первичный продукт реакции.

Л. Михайлова

36307. **Химическая конфигурация озазонов. V. Химическое строение метилфенилгидразон D-глюкозона.** **Тэдзима** (Tejima Setsuzo), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 6, 673—675 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что метилфенилгидразон-2 глюкозона, полученный ранее (см. сообщение IV, J. Pharmac. Soc. Japan, 1952, **72**, 1580), является метилфенилгидразоном-1 D-глюкозона, т. пл. 170°, так как 1-метил-1-фенилгидразин соединяется с D-глюкозоном в положение $C_{(1)}$. Следовательно, 1-метил-1-фенилгидразин в различных производных присоединен к сахару так же в положение $C_{(1)}$. Исследование вида связи у $C_{(1)}$ между сахаром и гидразином в этих производных предполагает, что связь —CH₂—NH—N< аналогична связи между сахаром и амином в продуктах перегруппировки Амадори и не является гидразонной связью —CH—N=N—.

Резюме автора

36308. **Окисление некоторых тиоацеталей и сульфонов перйодатом.** **Хаф, Таха** (The periodate oxidation of some thioacetals and sulphones. Hough L., Taha Mahmoud I.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3994—3997 (англ.)

При окислении диэтилдитиоацеталей (ДТА) углеводов перйодатом происходит дополнительный разрыв связи между C-атомом с тиоацетальной группой и соседним C-атомом, имеющими окси-, амино- или ацетамидогруппу. Такому же расщеплению подвергаются ДТА ацетальдегида (I) и 2-дезокси-D-*арабино*-гексозы (II). Дибензилдитиоацеталь-D-галактозы (III), а также 2-ацетамидо-1-ацетоксиэтан, 2-ацетамидоэтанол и 1,1-диэтилсульфонилэтан (IV) не претерпевают расщепления связи $C_{(1)}—C_{(2)}$. **III** при 0° поглощает 4 моля $NaJO_4$ и образует дибензилдитиоацетальдегид, т. пл. 73° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 87° (из сп.). **III** получен из D-галактозы (15 *г*) с 25 *г* толуол-ω-тиола и 50 *мл* конц. HCl (к-та) (2 часа, 20°), выход 35 *г*, т. пл. 138° (из водн. ацетона). **IV** получен окислением 2 *г* ДТА **I** надпропионовой к-той (**V**) (150% от теории) при т-ре —10°, затем при 20° 1 час.; выделяют ~2,2 *г* **IV**, т. пл. 64—65° (из эф.-петр. эф.). ДТА **II** окисляют **V**, выделяют 1,1-диэтилсульфонил-D-*арабо*-3,4,5,6-тетраоксигексан (**VI**), т. пл. 162—163° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +27,2° (*c* 1,36; вода). **VI** окисляется $NaJO_4$ без расщепления связи $C_{(1)}—C_{(2)}$.

В. Зеленкова

36309. **О превращении левоглюкозана в ароматические соединения.** **Шорыгина Н. Н., Перфилова Г. В.,** Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 5, 1040—1042

Продолжены исследования по превращению триметиллевоглюкозана (I) в фенол (II) при действии Na в жидком NH_3. Выход **II** повышен с 31 до 50—56%. Показано, что выход **II** прямо пропорционален кол-ву Na до максимума, который соответствует 6 *г-атомам* Na на 1 моль I. Этот факт подтверждает ранее предложенную схему р-ции (Докл. АН, 1939, 23, 908). Хроматографией на бумаге показано, что наряду с **II** в продуктах р-ции содержатся пирокатехин и резорцин.

Е. Каверзнева

36310. **Исследования галактозидов *Lychnis dioica*. II. Изучение строения тетрасахарида лихнозы.** **Аршамбо, Куртуа, Викстрём, Ле-Дизе** (Recherches sur les galactosides du *Lychnis dioica*.

II. Étude de la structure du tétraholoside lychnose. Archambault André, Courtois Jean Emile, Wickström Alf., Le Dizet Paul), Bull. Soc. chim. biol., 1956, **38**, № 9—10, 1133—1141 (франц.; рез. англ., нем.)

Исследовано строение лихнозы (**I**) тетрасахарида, выделенного авторами из корней *Lychnis dioica* (см. сообщение I, РЖХимБх, 1958, 13842). Для этой цели было применено действие на **I** различных карбогидраз и окисление **I** HJO_4. Ни фруктозидаза дрожжей, ни α-глюкозидаза тонких кишок собаки не расщепляют **I**, откуда следует, что ни фруктоза, ни глюкоза не занимают конечного положения в цепи **I**. Следовательно, конечными остатками моносахаридов являются остатки галактозы. Это было непосредственно подтверждено действием α-галактозидазы из зерен кофе. Частичный гидролиз **I** α-галактозидазой привел с одной стороны к галактозе (**II**) и раффинозе, а с другой стороны к **II** и плантеозе. Напротив, при полном гидролизе получены **II** и сахароза. Все эти продукты были идентифицированы хроматографией на бумаге. Из этих ферментологич. данных схема строения **I** намечается следующая: α- D-галактопиранозил-1 $\xrightarrow{a}$ 6-α-D -глюкопиранозил-1 → 2-β-D -фруктофуранозил-6 $\xrightarrow{b}$ 1-α-D -галактопиранозид. Разрыв связи *a* приводит к получению раффинозы и **II**, разрыв связи *b* к плантеозе и **II**, а разрыв связей *a* и *b* к сахарозе и **II**. **I** восстанавливает 7 молекул HJO_4 с образованием 3 молекул HCOOH. Это указывает, что в 3 альдогексозах углеродные атомы 2, 3 и 4 не замещены, а во фруктофуранозе не замещены атомы 3 и 4. Все это делает вышеприведенную ф-лу строения **I** наиболее вероятной. С. Пронин

36311. Конфигурация гликозидных связей в олигосахаридах. III. α-D-маннопиранозил-(1 → 2)-α-D-маннопиранозил-(1 → 2)-D-манноза. Горин, Перлин (The configuration of glycosidic linkages in oligosaccharides. III. O-α-D-Mannopyranosyl-(1 → 2)-O-α-D-mannopyranosyl-(1→2)-D-mannose. Gorin P. A. J., Perlin A. S.), Canad. J. Chem,, 1957, **35**, № 3, 262—267 (англ.)

Доказано, что трисахарид, полученный после ацетолиза маннана из *Saccharomyces rouxii* является α-D-маннопиранозил-(1 → 2)- — α-D-маннопиранозил-(1 → 2)-D-маннозой (**I**). При исчерпывающем метилировании **I** с последующим гидролизом муравьиной к-той получены 2,3,4,6-тетра-метил-D-манноза и 3,4,6-триметил-D-манноза в соотношении 1 : 2. **I** медленно окисляется $(CH_3COO)_4Pb$ (**II**) с выделением 1 моля HCHO. **I** при восстановлении $NaBH_4$ (**III**) образует α-D-маннопиранозил-(1 → 2)—α-D-маннопиранозил-(1 → 2)-D-маннит (**IV**), $[\alpha]^{27} D + 49°$ (*c* 0,8; вода); додекабензоат **IV**, т. пл. 96—98° (из CH_3OH), $[\alpha]^{27} D — 4°$ (*c* 0,8; хлф.). **IV** окисляют 3 молями **II**, затем восстанавливают **III** и получают α-D-маннопиранозил-(1 → 2)-α-D-маннопиранозил-(1 → 2)-глицерин (**V**), $[\alpha]^{27} D + 49°$ (*c* 1,4; вода); нона-*n*-нитробензоат **V**, т. пл. 128—131° (из ацетона-сп.), $[\alpha]^{27} D — 3°$ (*c* 0,8; хлф.). **V** окисляется **II** в 50%-ной CH_3COOH с образованием 2-α-D-маннопиранозилглицерина (**VI**); гекса-*n*-нитробензоат **VI**, т. пл. 108—110° (из сп.-ацетона), $[\alpha]^{27} D — 71°$ (*c* 0,7; хлф.). **I** при окислении бромной водой превращается, по-видимому, в α-D-маннопиранозил- (1→2)-α-D-маннопиранозил-(1 → 2)-L-*глицеро*-триуроновую к-ту (**VII**). Ag-соль **VII** окисляют **II** в 99%-ной CH_3COOH, затем отщепляют остаток полуальдегида тартроновой к-ты кипячением с разб. CH_3COOH. В р-ре обнаруживают 2-α-D-маннопиранозил-D-маннозу (хроматографически), которая при восстановлении **III** образует 2--α-D-маннопиранозил-D-маннит. Предположение об α-конфигурации 1→2 связей в **I** основано на высоком выходе **I** при ацетолизе маннана. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 74521. В. Зеленкова

36312. Конфигурация глюкозидных связей в олигосахаридах. IV. Дальнейшие данные по расщеплению редуцирующих дисахаридов до 2-глюкозилглицеринов. Чарлсон, Горин, Перлин (The configuration of glycosidic linkages in oligosaccharides. IV. Further degradations of reducing disaccharides to 2-O-glycosyl-glycerols. Charlson A. J., Gorin P. A. J., Perlin A. S.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 4, 365—373 (англ.)

Определена конфигурация глюкозидных связей редуцирующих дисахаридов путем последовательного окисления $Pb(OCOCH_3)_4$ и восстановления $NaBH_4$ до 2-глюкозилглицеринов (ГГ). Принадлежность последних к α- или β-ряду устанавливалась по уд. вращению (по Хадсону) и сравнением ГГ, а также их полных бензоатов с синтетич. препаратами (по т-ре плавления, уд. вращению и ИК-спектрам). Доказана конфигурация 3-β-L-арабопиранозил-L-арабинозы, 3-α-D-ксилопиранозил-L-арабинозы, 4-β-D-ксилопиранозил-D-ксилозы, 3-α-D-галактопиранозил-L-арабинозы, 3-β-D-галактопиранозил-D-галактозы, 5-α-D-глюкопиранозил-D-фруктозы и 2-β-D-ксилопиранозил-L-арабинозы. Последней ранее приписывалась α-конфигурация (Whistler R. L., Durso D. F., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 677). Из этих дисахаридов получены: 2-β-L-арабопиранозил-L-эритрит (**I**), 2-β-L-арабопиранозилглицерин (**II**), 2-α-D-ксилопиранозил-L-эритрит (**III**), 2-α-D-ксилопиранозилглицерин (**IV**), 2-β-D-ксилопиранозилглицерин (**V**), 2-β-D-ксилопиранозил-L-арабит (**VI**), 2-α-D-галактопиранозил-L-эритрит (**VII**), 2-α-D-галактопиранозилглицерин (**VIII**), 4-β-D-галактопиранозил-D-арабит (**IX**), 2-β-D-галактопиранозилглицерин (**X**), 2-α-D-глюкопиранозилглицерин (**XI**). Синтезирован 2-α-L-арабопиранозилглицерин (**XII**): из триацетил-β-L-арабопиранозилбромида и 1 : 3 бензилиден-глицерина получен 1 : 3-бензилиден-2-α-L-арабопиранозил-глицерин (**XIII**) и из последнего гидрированием **XII**. Свойства полученных в-в (перечисляются т. пл. в °C, $[\alpha]^{27} D$ и *c* (в воде для ГГ, в 2,4-лутидине для полных бензоатов); **I**, сироп, + 135° (1,70); гексабензоат **I**, 131—134, + 114° (1,0); **II**, 154—155, + 204° (1,2); пентабензоат **II**, 48—50, + 164° (0,8); **III**, сироп, + 91° (0,9); гексабензоат, 64—67, + 98° (1,1); **IV**, сироп, + 95° (1,5); пентабензоат **IV**, 51—55, + 51° (1,1); **V**, сироп, — 37° (1,1), пентабензоат **V**, 51—53, — 36° (0,9); **VI**, 185—187, —33° (1,2); **VII**, 156—158, + 145° (1,0); **VIII**, 131—132, + 164° (0,7); гексабензоат **VIII**, 156—157, + 120° (1,4); **IX**, 177—179, — 7° (0,6); гексабензоат **X**, 61—63, + 25° (0,6); **XI**, сироп, + 119° (0,7); гексабензоат **XI**, 137—138, + 94° (0,8); **XII**, сироп, + 5° (1,0); пентабензоат **XII**, 53—57, + 93° (0,9); **XIII**, 121—122, + 4° (1,1, сп.); трибензоат **XIII**, 170—172, + 114° (0,9). В. Векслер

36313. Структура гемицеллюлозы из шелухи зерен кукурузы. Часть V. Частичный гидролиз и идентификация 4-β-D-ксилопиранозил-D-ксилозы и 5-β-D-галактопиранозил-L-арабофуранозы. Сривастава, Смит (Structure of corn hull hemicellulosé. Part V. Partial hydrolysis and identification of 4-0-β-D-xylopyranosyl-D-xylose and 5-0-β-D-galactopyranosyl-L-arabofuranose. Srivastava H. C., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 982—984 (англ.)

Из смеси дисахаридов, полученных фракционированием продуктов гидролиза гемицеллюлозы из шелухи зерен кукурузы на колонке из активир. угля с целлюлозой фракционированием на целлюлозе выделены в дополнение к ранее описанным в-вам (см. часть IV, РЖХим, 1958, 38516) 4-β-D-ксилопиранозил-D-ксилоза и новый некристаллизующийся дисахарид — 5-β-D-галактопиранозил-L-арабофураноза (**I**), $[\alpha]^{25} D — 13°$ (*c* 1; вода). Строение **I** доказано выделением из продуктов гидролиза **I** галактозы и арабинозы, а при гидролизе фенилозазона **I** лишь галактозы. Далее полученный исчерпывающим метилированием **I** 5-(2,3,4,6-тетраметил-β-D-галактопиранозил)-2,

3-диметил-L-метиларабофуранозид, [α] $D - 36°$ (*с* 0,6; CH_3OH) при гидролизе образовал смесь 2,3,4,6-тетраметил-D-галактозы и 2,3-диметил-L-арабинозы. И. Кожина

36314. **Структура гемицеллюлозы из шелухи зерен кукурузы. Часть VI. Синтез 5-β-D-галактопиранозил-L-арабинозы. Голдстейн, Смит, Сривастава** (Structure of corn hull hemicellulose. Part VI. The synthesis of 5-O-β-D-galactopyranosyl-L-arabinose. Goldstein Irwin J., Smith F., Srivastava H. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 14, 3858—3860 (англ.)

Для подтверждения структуры дисахарида (I), полученного при ступенчатом кислотном гидролизе гемицеллюлозы из шелухи зерен кукурузы (см. пред. реф.), синтезирована 5-β-D-галактопиранозил-L-арабиноза (II). 1,15 *г* этил-α-L-арабинофуранозида обрабатывают в 5 *мл* сухого C_5H_5N 1,8 *г* тритилхлорида, затем 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и упариванием р-ра в $CHCl_3$ получают 3,2 *г* 2,3-диацетил-5-тритил-этил-α-L-арабинофуранозида, сироп, который детритилируют HBr в CH_3COOH до 2,3-диацетил-этил-α-L-арабинофуранозида (III) (1,4 *г*), сироп, $[\alpha]^{20}$ $-30°$ (*с* 1,7; хлф.). 1,2,3,4,6-пентаацетил-β-D-галактозу (7 *г*) превращают в 2,3,4,6-тетраацетил-α-D-галактозилбромид (IV) (6,5 *г*), $[\alpha]^{19}$ $D + 211°$ (*с* 6; бзл.). Высушенный в вакууме (50—60°,4 часа) **III** (1,1 *г*) в 7 *мл* $CHCl_3$ с 5 *г* $CaSO_4$ и 2 *г* Ag_2O взбалтывают полчаса, прибавляют 0,2 *г* J_2 в 10 *мл* $CHCl_3$ и в течение получаса 1,7 *г* высушенного **IV** в 7 *мл* $CHCl_3$, взбалтывают 36 час., фильтруют, $CHCl_3$ отгоняют, в остатке 2,2 *г* сиропа, который после обработки 50 *мл* спирта и 20 *мл* 0,1 н. NaOH при 60° 1 час, затем 20 *мл* 0,01 н. H_2SO_4 (100°, 2 часа) и деионизации дает сироп (1 *г*), р-р последнего в 2,5%-ном спирте пропускают через угольно-целитовую колонку, из которой вымывают 2,5%-ным спиртом галактозу (V) и арабинозу (VI) и 10%-ным спиртом **II** (181 *мг*) $[\alpha]^{25}$ $D - 18°$ (*с* 1; вода), R_f 0,52 (р-ритель пиридин-этилацетат-вода, 1 : 2,5 : 3,5), и неизвестный дисахарид (217 *мг*), R_f идентичен с **II**, $[\alpha]^{25}$ $D - 76°$ (*с* 5; вода). При гидролизе 0,7 н. H_2SO_4 оба дисахарида дают **V** и **VI**. В последней фракции элюата (6,7 *мг*) обнаружена галактозиларабиноза и высшие олигосахариды. Из **II** (90 *мг*) с KOH + $(CH_3)_2SO_4$, затем CH_3J + Ag_2O получают 5-(2,3,4,6-тетраметил-D-галактопиранозил)-2,3-диметилметил-L-арабинофуранозид (48,5 *мг*), $[\alpha]^{24}$ $D - 45°$ (*с* 1,6; CH_3OH), при гидролизе 0,3 н. H_2SO_4 (3 *мл*, 100°, 9 час.) превращается в сироп (38 *мг*), $[\alpha]^{26}$ $D + 32°$ (*с* 1,3; CH_3OH), содержащий разделяемые на бумаге а) 2,3-диметил-L-арабинозу (6,5 *мг*), $[\alpha]^{25}$ $D + 92°$ (*с* 0,3; вода), R_f 0,43 (р-ритель азеотроп: бутанон—вода); 1,4-ди-*п*-нитробензоат, т. пл. 149—152° и б) 2,3,4,6-тетраметил-D-галактозу (13 *мг*), $[\alpha]^{25}$ $D + 58°$ (*с* 0,4; сп.). R_f 0,68; анил, т. пл. 196—197° (из сп.), $[\alpha]^{27}$ $D - 78°$ (*с* 0,4; ацетон). В. Зеленкова

36315. **Получение глюкозидов с помощью триметилортоформиата и трехфтористого бора. Вулфром, Спурс, Гиббонс** (Glycosidation with trimethyl orthoformate and boron trifluoride. Wolfrom M. L., Spoors J. W., Gibbons R. A.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1513—1514 (англ.)

Описан способ получения метилглюкозидов. 2 *г* 3 : 6-D-глюкуронолактона, 50 *мл* триметилортоформиата и 0,2 *мл* 7%-ного метанольного р-ра BF_3 встряхивали 2 часа; смесь вылили в 1 *л* CCl_4, кристаллизацией из этилацетата получили 41,5% α-D-метилглюкофуранозидуроно-3 : 6-лактона, т. пл. 147—148°, $[\alpha]^{20}$ $D + 163°$ (*с* 1; сп.). Аналогично получены β-метилпиранозиды D-арабинозы 28%, D-галактозы 28%, D-ксилозы 43% и α-метилпиранозиды D-глюкозы 37%, D-маннозы 47%. В. Векслер

36316. **Действие хлора в водной среде на β-D-метилглюкопиранозид. Гендерсон** (The action of an aqueous chlorine system on methyl β-D-glucopyranoside. Henderson John T.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 19, 5304—5306 (англ.)

Исследовано окисление при 20 ± 2° в течение 12—24 час, гипохлоритом натрия в буферном р-ре (pH 4,5) β-D-метилглюкопиранозида (I) и целлюлозы (II). Окислитель получали пропусканием Cl_2 в 1 н. р-р NaOH до pH 9,5. Из **I** получены D-глюкоза (III), D-арабиноза (IV), CO_2, щавелевая к-та и в малом кол-ве 2-кето-D-глюконовая (V) и 2,5-дикето-D-глюконовая (VI) к-ты. При окислении **II** в окислительном р-ре найдено 1% **III** и 0,3% **IV** (от веса **II**), а после гидролиза окисленной **II** обнаружены **III**, **IV** и **V**. Для установления возможных путей р-ций окислению подвергали выделенные и предполагаемые продукты: CH_3OH — получены CH_2O и CO_2. **III** — получен только 1% **IV**; **V** и 5-кето-D-глюконовая к-та (VII) дают следы **VI**; D-глюконовая к-та (VIII) на 80% превращается в **V**. Образование **III** из **I** и **II** объясняется действием окислителя на глюкозидную связь или группу аглюкона. **IV** образуется при расщеплении $C_{(1)} - C_{(2)}$-связи в **I** или **II**, но не является вторичным продуктом. Предположительно **V** образуется из **III** и **VI** из **V**. Разделение нейтр. и кислотных продуктов после окисления производили на анионите, идентификация — методом бумажной хроматографии (приведены значения R_g) **III** и **IV**, кроме того, определяли в виде озазонов и с помощью ИК-спектров. В. Векслер

36317. **Два новых флавоновых глюкозида в продажных препаратах ксанторамнина. Найстром, Говард, Уэндер** (Two new flavonol glycosides in commercial xanthorhamnin. Nystrom Charles W., Howard William L., Wender Simon H.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1272—1274 (англ.)

Методом хроматографии на бумаге из продажного препарата выделены ксанторамнин (I) и два новых флавоновых глюкозида (ФГ), содержащих, как и **I**, рамнозу, галактозу и флавоновый аглюкон (ФА) в отношении 2 : 1 : 1. У всех ФГ углеводная часть присоединена к $C_{(3)}$ ФА. Один из новых ФГ содержит в качестве ФА рамназин (3′,7-диметиловый эфир кверцетина), а второй ФГ содержит кверцетин (3,3′,4′,5,7-пентаоксифлавон). Определены кажущиеся константы диссоциации **I**. Приведены цветные р-ции гликозидов и агликонов всех трех фракций. В. Зеленкова

36318. **Гидролиз рибит-1-(5)-фосфата, рибофлавин-5′-фосфата и сходных веществ. Баддили, Бьюкенен, Карс** (The hydrolysis of ribitol 1(5)-phosphate, riboflavin 5′-phosphate, and related compounds. Baddiley J., Buchanan J. G., Carss B.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4058—4063 (англ.)

Показано, что при кислотном гидролизе с помощью HCl D-рибит-1-(5)фосфата (I) образуется рацемич. 1 : 4-ангидрорибит (II), идентифицированный сравнением ИК-спектров трибензоата **II** и 1 : 4-ангидро-2,3,5-трибензоил-D-рибита, полученного другим способом. При аналогичной обработке рибита (III) также образуется **II**. Гидролиз 5-фосфата D-ксилита и 1-(6)-фосфата маннита дал соответственно ксилитан и маннитан. При аналогичной обработке 5′-фосфата рибофлавина (IV) образуется, предположительно, 2′ : 5′-ангидрорибофлавин (V). **I** и **IV** при pH 4 в ацетатном буфере дают неорганич. фосфат и соответственно **III** и рибофлавин (VI). На основании указанных данных авторы предполагают, что так называемый «ликсофлавин», выделенный из сердечной мышцы человека, является смесью **V** и **VI**. А. Юркевич

36319. **О некоторых производных салицина и гелицина. Дежелич** (Über einige Salicin und Helicinderivate. Deželić M.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1957, 3, № 3, 76—77 (нем.)

Синтезирован ряд производных глюкозида салицина (I) и продукта его окисления гелицина — (2-оксибензальдегид)-β-D-глюкопиранозида (II). Приготовлены продукты присоединения и конденсации с различными сульфонамидами (СА), тиосемикарбазидами (ТСК), *п*-аминосалициловой к-той (III), гидразидом изоникотиновой к-ты (IV). Эти препараты легче растворимы в воде, чем сами СА, ТСК, III и IV. Присоединение II к свободной NH_2-группе указанных лекарственных в-в с образованием азометинов препятствует их ацетилированию в организме. При конденсации II с III получают препарат с ясно выраженным туберкулостатич. действием. Такое же действие in vitro отмечено для р-ра III в водн. р-ре I и для продукта конденсации II и IV. Соединение II с ТСК не имеет туберкулостатич. действия. Из II, пировиноградной к-ты и анилина в присутствии пиперидина синтезируют 2-гелицилхинолин-4-карбоновую к-ту (V), которая по своему строению сходна с атофаном, но имеет остаток глюкозы в орто-положении ядра C_6H_6 и растворима в воде. Автор полагает, что V окажется подходящим препаратом для лечения подагры и суставного ревматизма. Из этилового эфира V получен ее гидразид, который показал очень слабое туберкулостатич. действие in vitro. А. Лютенберг

36320. Ауронглюкозиды. I. Синтез сульфуреина. Земплен, Мештер, Паллош (Auron-glükozidok. I. A szulfurein szintézise. Zemplén Géza, Mester László, Pallos László), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 8, № 1, 91—94 (венг.); Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 3—4, 259—263 (нем.; рез. русск., англ.)

С целью выяснения строения осуществлен синтез сульфуреина (I) и показано, что I является (3′,4′-диоксибензилиден-2-)- 6- оксикумаранон-3- глюкозидом. К суспензии 3 *г* 6-оксикумаранона и 9,9 *г* ацетобромглюкозы в 50 *мл* ацетона прибавляют 11,1 *мл* 9%-ного NaOH, через 8 час. перемешивания и выдержки (36 час.) получен 6-оксикумаранонглюкозид (II), выход 25%, т. пл. 178—179° (из CH_3OH), [α]*D* —34,5° (*с* 0,5; пиридин). К 0,5 *г* II в 10 *мл* 20%-ного KOH прибавляют 0,22 *г* протокатехового альдегида в 5 *мл* спирта, через 16 час. после подкисления выпадает I, выход 23,1%, т. пл. 288—289°. УФ-спектр диметилового эфира I: $\lambda_{макс}$ 396 *мμ*, $\lambda_{мин}$ 300 *мμ*. Д. Розенфельд

36321. N-глюкозиды. V. Перегликозилирование различных моно- и дисахаридсодержащих N-глюкозиламинов, имеющих ацетилированные сахарные части. Богнар, Нанаши, Нанаши-Немет (Nitrogén-glükozidok. V. Különböző mono- és diszacharid-komponensű, és cukorrészükön acetilezett-N-glükozilarilaminok átglükozilezése. Bognár Rezső, Nánási Pál, Nánásiné Nemes Éva), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 8, 271—275 (венг.; рез. англ.)

1 *г* N^4-*п*-сульфамилфенилманнозиламина и 0,5 *г* *п*-толуидина растворили при кипячении (15 мин.) в смеси 8 *мл* CH_3OH и 4 *мл* воды, содержащей 3 капли конц. HCl. Получили N-*п*-толил-D-маннозиламин, выход 70%, т. пл. 182° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{22}$ *D* —178° (*с* 0,9; C_5H_5N), $[\alpha]^{22}$ *D* —99,1° (*с* 1; CH_3OH). 0,7 *г* N-(4-карбокси-3-оксифенил)-D-галактозиламина и 0,4 *г* сульфаниламида (СА) растворили при кипячении (5 мин.) в 6 *мл* 80%-ного CH_3OH, содержащих 4 *мг* HCl. После добавления эфира к охлажд. р-ру получен N^4-*п*-сульфамилфенил-D-галактозиламин, выход 50%, т. пл. 174° (из водн. сп.), $[\alpha]^{22}$ *D* — 95° (*с* 1,5; C_5H_5N). 1,6 *г* N-(4-карбокси-3-оксифенил)-лактозамина и 0,6 *г* СА растворили при кипячении (5 мин.) в 12 *мл* 70%-ного этанола, содержащего 7 *мг* HCl. После охлаждения и добавления эфира получен N^4-*п*-сульфамилфениллактозиламин, выход 55%, т. пл. 208° (из 83%-ного сп.), $[\alpha]^{22}$ *D* —66,1° (*с* 1,5; C_5H_5N). 0,86 *г* СА растворили в смеси 20 *мл* абс. этанола и 0,3 *мл* воды и добавили 1 каплю конц. HCl. К теплому р-ру добавили 1,35 *г* α-N-*п*-толил-D-глюкозиламина. После нагревания р-ра на водяной бане (4 мин.) получен N^4-*п*-сульфамилфенил-D-глюкозиламин, выход 43,5%, т. пл. 202°, $[\alpha]^{22}$ *D* —115,2° (*с* 1,0; C_5H_5N). При гидролизе продукта HCl получили СА с выходом 77%. 2,1 *г* α-N-фенил-D-глюкозиламинтетраацетата и 0,9 *г* СА растворили при кипячении (15 мин.) в 15 *мл* абс. этанола в присутствии 0,05 *мл* HCl. При этом получили смесь аномеров N^4-*п*-сульфамилфенил-D-глюкозиламинтетраацетата (I), в которой преобладал аномер с т. пл. 188—192°, $[\alpha]^{24}$ *D* +95° (*с* 0,9; C_5H_5N). Если р-цию проводить в этаноле, то получается смесь более богатая аномером с т. пл. 190°, $[\alpha]^{22}$ *D* +26,2° (*с* 0,7; C_5H_5N). Проацетилировав продукт в присутствии $(CH_3CO)_2O$ при добавлении $ZnCl_2$, получили гексаацетат с т. пл. 115°, [α] *D* +75° (*с* 0,7; C_5H_5N). 1 *г* сухого β-N-фенил-D-глюкозиламинтетраацетата и 0,43 *г* СА кипятили в абс. этаноле, содержащем HCl, 15 мин., получили I, выход 60%, т. пл. 185° (из сп.), $[\alpha]^{22}$ *D* +49,4° (*с* 0,6; C_5H_5N). 0,5 *г* β-N-*п*-толил-D-глюкозиламинтетраацетата (II) и 0,2 *г* СА растворили при кипячении в 2 *мл* абс. этанола, содержащих 4 *мг* HCl. После добавления к р-ру 10 *мл* холодной воды получен продукт, выход 80%, т. пл. 185—192° (из сп.), $[\alpha]^{22}$ *D* +30,0° (*с* 0,9; C_5H_5N). Из 0,55 *г* N-*п*-толилглюкозиламинтетраацетата при аналогичной обработке и выливании охлажд. р-ра в 30 *мл* воды выделяется 0,26 *г* продукта с т. пл. 140°, [α] *D* —16° (C_5H_5N). Если р-цию проводить в присутствии 0,3 *г* C_5H_5N, то выделяется 0,5 *г* продукта с т. пл. 140°, [α] *D* +21,5° (C_5H_5N). C_5H_5N не участвует в р-ции, но его присутствие препятствует разрушению продуктов. Аналогично (без C_5H_5N) из 0,5 *г* II и 0,4 *г* *п*-броманилина получили смесь аномеров N-*п*-бромфенил-D-глюкозиламинтетраацетата (III), т. пл. 158° (из сп.), $[\alpha]^{22}$ *D* —68° (*с* 0,9; C_5H_5N), а из 0,5 *г* β-N-*п*-сульфамилфенил-D-глюкозиламинтетраацетата (IV) и 0,4 *г* броманилина получали III, выход 0,3 *г*, т. пл. 161° (из сп.), $[\alpha]^{22}$ *D* —56,5° (*с* 0,9; C_5H_5N), $[\alpha]^{22}$ *D* —31,6° (*с* 0,7; $CHCl_3$). Проведя вышеописанную р-цию IV с броманилином в абс. CH_3OH, получили III с т. пл. 162°, $[\alpha]^{22}$ *D* —56,5° (C_5H_5N). 0,5 *г* β-N-*п*-бромфенил-D-глюкозиламинтетраацетата и 0,4 *г* СА растворили в 2 *мл* спирт. р-ра HCl. Получена смесь аномеров I, т. пл. 184—190° (из сп.) $[\alpha]^{22}$ *D* — 35° (*с* 0,9; C_5H_5N). Таким образом *пере*-гликозилирование ацетилпроизводных является обратимой р-цией. При перегликозилировании неацетилированных N-арилглюкозиламинопроизводных получены только чистые β-аномеры, как более стабильные. В случае ацетилированных производных N-арилглюкозиламина во всех случаях получены смеси α- и β-аномеров, так как при условиях р-ции чистые аномеры глюкозиламинацетатов очень быстро (в течение 1—2 мин.) переходят в равновесную смесь двух аномеров. Перегликозилирование тетраацетатов в безводн. среде показывает, что эта р-ция является действительной р-цией перегликозилирования и не включает гидролиз. Предложен протонокаталитич. механизм р-ции. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 11408. А. Хаусманн

36322. Синтез полиоксифлавонглюкозидов. Ежмановская, Михальская (Syntheses of polyhydroxyflavone glucosides. Jerzmanowska Z. I., Michalska M. J.), Chemistry and Industry, 1957, № 40, 1318—1319 (англ.)

Описан ряд полиоксифлавонглюкозидов, не встречающихся в природе. По методу Кёнига — Кнорра конденсируют соответствующий оксифлавон с α-ацетобромглюкозой в присутствии активной Ag_2O в хинолине, дезацетилируют следами CH_3ONa в CH_3OH. Приведены синтезированные в-ва, выход в %, т. пл. в °С, $[\alpha]^{21}$ *D*: 5-β-*D*-глюкозилоксифлавон, 2, 175—177 (из водн. сп.), —;

3,5-β-D-диглюкозилоксифлавон, 3,1, 176—178 (из водн. CH_3OH), —84,25° (вода); 3-β-D-глюкозилокси-4-метоксифлавон, 39,5, 196—198 (из водн. CH_3OH), +36,49° (ацетон); 3-β-D-глюкозилокси-3′-метоксифлавон, 39,6, 168—170 (из абс. CH_3OH), тетраацетат, т. пл. 138—146 (из абс. CH_3OH), —71,61° (ацетон); 3,7-β-D-диглюкозилоксифлавон·$3H_2O$, 37,1, 232—235 (из воды), безводн. в-во, т. пл. 260—261 (из сп.); октаацетат, 195,5—197 (из сп.), —54,93° (ацетон); 3,7-β-D-диглюкозилокси-4′-метоксифлавон, 44,4, 231—233 (из водн. сп.), октаацетат, т. пл. 186—188° (из водн. сп.), —56,98° (ацетон), 5-окси-4′-β-D-глюкозилоксифлавон, 37, 239,5—240,5 (из водн. CH_3OH), тетраацетат, т. пл. 179—181° (из водн. сп.), —21,02° (ацетон); аморфный 3,7,4′-триглюкозилоксифлавон, 3,5, 230—232 (из CH_3OH),—. А. Лютенберг

36323. **Исследования в ряду сфинголипидов. VIII. Синтез глюкозидов N-бензоилсфингина, соединений родственных цереброзидам. Проштеник, Крвавица** (Studies in the sphingolipids series. VIII. Synthesis of the N-bensoylsphingine glucosides, compounds related to cerebrosides. Proštenik M., Krvavica N.), Croat. chem. acta, 1957, **29**, № 2, 101—105 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Синтезированы в качестве модельных в-в, родственных цереброзидам, глюкозиды N-бензоилсфингина (N-бензоил-1-окси-2-аминооктадекана) (I) и 1-оксигексадекана, исходя из тетрабензоил-α-D-бромглюкозы (II) и соответствующих спиртов. Эквимолярные кол-ва I (L-изомера), II и цианистой ртути (4,88 ммоля) в 20 *мл* CH_3NO_2 перемешивали 8 час. при 80°; после удаления р-рителя в вакууме продукт извлекали этилацетатом; кристаллизацией из CH_3CN и бензола выделен непрореагировавший I; маточные р-ры хроматографировали на активированной Al_2O_3 (вымывание эфиром). Получено 17% 1-(β-D-тетрабензоилглюкопиранозил)-L-2-бензамидо-1-оксиоктадекана (III)-L. При применении рацемата I получено 1,6% III-D,L. Действием CH_3ONa в метаноле при т-ре —5° III-L превращен в 1-β-D-глюкопиранозил -L-2-бензамидо-1-оксиоктадекан (IV). Аналогично получен гексадецил-β-D-тетрабензоилглюкозид (V) (извлечение и вымывание производились бензолом), выход 42,7%, и из него гексадецил-β-D-глюкозид (VI). Свойства полученных в-в (перечисляются т. пл. в °C, р-ритель для кристаллизации, [α] *D*): III-L, 98—104, CH_3CN, —28,61° (*c* 1,83; хлф., 20°); III-D,L, 119—121,5, CH_3CN,—; IV, 144—145, CH_3CN, —25,69° (*c* 2,32; абс. сп., 24°); V, 64—68, абс. сп., абс. CH_3OH, +15,65° (*c* 2,42; хлф., 18°); VI, 137,5 (размягчение при 60°), петр. эфир, CH_3CN, —16,19° (*c* 1,29; хлф., 24). Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 69020. В. Векслер

36324. **Синтез сквалена из природного и синтетического неролидола. Ислер, Рюэгг, Шопар-ди-Жан, Вагнер, Бернхард** (Synthese von Squalen aus natürlichem und synthetischem Nerolidol. Isler O., Rüegg R., Chopard-dit-Jean L., Wagner H., Bernhard Karl), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 2, 897—904 (нем.; рез. англ.)

Разработан полный синтез сквалена (I) по схеме: линалоол (II)→геранилбромид (III)→геранилацетон (IV)→дегидронеролидол (V)→неролидол (VI)→фарнезилбромид (VII)→I. Был использован также природный VI. Р-р 308 *г* II в 570 *мл* петр. эфира и 48 *мл* C_5H_5N обрабатывают (—7°, 2 часа) 242 *г* PBr_3 в 320 *мл* петр. эфира и перемешивают (20 мин., —7°). Реакционную массу выливают на лед, прибавляют 600 *мл* петр. эфира и после обычной обработки выделяют 390—400 *г* неочищ. III. К охлажд. до —15° смеси неочищ. III и 330 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ прибавляют спирт. р-р C_2H_5ONa (из 44,8 *г* Na и 970 *мл* спирта) 80 мин. при т-ре от —7 до —12° и перемешивают (3 часа при —5—10°, 14 час. при ~ 20°). Затем прибавляют 3100 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и нагревают (4 часа, 80°). Отделяют верхний слой масла, из нижнего извлекают в-во петр. эфиром. После обычной обработки выделяют 300 *г* неочищ. IV. После перегонки и очистки через семикарбазон (СК), т. пл. 92—93° (из водн. CH_3OH), получают чистый IV, выход 135 *г*, т. кип. 124°/10 *мм*, $n^{23}D$ 1,465. Из маточного р-ра СК хроматографированием на Al_2O_3 выделяют изомерный СК, т. пл. 90—91°. К ацетилениду Na (из 23 *г* Na, CH≡CH в 750 *мл* жидкого NH_3) прибавляют р-р 90 *г* IV в 120 *мл* эфира (20 мин.) и смесь взбалтывают в автоклаве (16—18 час., ~ 20°). К остатку, после удаления NH_3, добавляют 750 *г* льда, 200 *мл* конц. HCl и 200 *мл* эфира. Получают V, выход 91 *г*, т. кип. 84—85°/0,02 *мм*, $n^{22}D$ 1,4795. 91 *г* V в 250 *мл* петр. эфира гидрируют в присутствии 2,7 *г* катализатора Линдлара и 2,2 *мл* хинолина в VI, выход 86 *г*, т. кип. 75—76°/0,1 *мм*, $n^{22}D$ 1,4782. Аналогично III при обработке эфирного р-ра 100 *г* природного или синтетич. VI 53 *г* PBr_3 в присутствии 10,5 *мл* C_5H_5N получают VII, выход (неочищ.) 122 *г*, $n^{22}D$ 1,5060. К р-ру 122 *г* неочищ. VII в 1 *л* эфира прибавляют 4 *г* Li и кипятят при перемешивании 40 час., атмосфера N_2. После обработки выделяют неочищ. I, выход 55 *г*, т. кип. 115/0,02 *мм*. Р-р 20 *г* неочищ. I в 3,3 *л* насыщ. метанольного р-ра тиомочевины перемешивают 10 мин. Через 3—4 дня (~ 20°) аддукт отфильтровывают и нагревают с 500 *мл* воды, выделившийся I извлекают петр. эфиром. После повторной очистки через аддукт и хроматографирования на Al_2O_3 (петр. эф.) получают чистый I, выход 3,3 *г*, т. кип. 162°/0,01 *мм*, $n^{23}D$ 1,494. I идентичен природному соединению по ИК-спектрам, данным хроматографии на бумаге и биологич. поведению. Приведены результаты биологич. испытания I на крысах и кривые ИК-спектров для природного и синтетич. образцов I. Г. Воробьева

36325. **Исследование летучих растительных веществ. CXLIV (I). Структура диэпоксида аллооцимена и его производных. Нав, Дезальбр, Ардицио** (Études sur les matières végétales volatiles. CXLIV (I). Structure et dérivés du diépoxyde d'alloocimène. Naves Yves-René, Désalbres Louis, Ardizio Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11—12, 1768—1773 (франц.)

Показано, что диэпоксид (I), образующийся при изомеризации полимерной перекиси, полученной аутоокислением аллооцимена (II) (РЖХим, 1957, 26942), представляет собой *транс*-2,3-6,7-диэпокси-2,6-диметилоктен-4. Гидрирование I приводит к 2,6-диметилоктандиолу-2,7 (III), образующему при дегидратации смесь (IV) изомерных 2,6-диметилоктенолов-7, для которых авторы предлагают названия α-эльгенол $CH_3C(=CH_2)$-$CH_2CH_2CH(CH_3)CH(OH)CH_3$ (IVa) и β-эльгенол $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2CH(CH_3)CH(OH)CH_3$ (IVб). Озонолизом установлено, что IV содержит 30% IVa. При гидрировании и последующем омылении ацетат IV дает 2,6-диметилоктанол-7 (V), переходящий при окислении $Na_2Cr_2O_7$ в 2,6-диметилоктанон-7 (VI). В тех же условиях IV превращается в смесь (VII), α-(VIIa) и β-эльгенона (VIIб), которые были выделены в виде семикарбазонов (СК). СК VIIa при озонировании дает CH_2O. Гидрированием VII получают VI, синтезированный также изомеризацией метилэтинилизогексилкарбинола (VIII) по Рупе с последующим гидрированием. При озонировании смеси ацетатов IVa и IVб образуются 5-ацетокси-4-метилгексаналь-1 (IX) и 7-ацетокси-6-метилоктанон-2 (X). *Транс*-конфигурация I подтверждена наличием полосы при 970 $см^{-1}$ в ИК-спектре. Судя по ИК-спектру, препарат II, использованный авторами, содержал преимущественно сполна трансоидный изомер. I получен из II с выходом 65%, т. кип. 81—82°/3 *мм*, $n^{20}c$ 1,45962, $n^{20}D$ 1,46318, $n^{20}F$ 1,47180, d_4^{20} 0,9519. Гидрированием I со скелетным Ni синтези-

руют III, выход 72%, т. кип. 110—112°/3 *мм*, $n^{20}c$ 1,45852, $n^{20}D$ 1,46714, $n^{20}F$ 1,46104, d_4^{20} 0,9355. Дегидратация III в кипящей 10%-ной H_3PO_4 приводит к **IV**, выход 94%, т. кип. 68—70°/1,5 *мм*, $n^{20}c$ 1,45233, $n^{20}D$ 1,45520, $n^{20}F$ 1,46214, d_4^{20} 0,8550; ацетат **IV** [CH_3COONa, $(CH_3CO)_2O$, кипячение], т. кип. 106—108°/12—13 *мм*, $n^{20}c$ 1,43642, $n^{20}D$ 1,43918, $n^{20}F$ 1,44586, d_4^{20} 0,8857. 32 *г* ацетата **IV** гидрируют с PtO_2 в этилацетате (30 мин.) до ацетата **V**, т. кип. 63—64°/1,8 *мм*, $n^{20}c$ 1,42146, $n^{20}D$ 1,42380, $n^{20}F$ 1,42947, d_4^{20} 0,8614. Омылением ацетата **V** (кипячение 1,5 часа с 5%-ным спирт. NaOH) получают **V**, т. кип. 62—63°/1,3 *мм*, $n^{20}c$ 1,43319, $n^{20}D$ 1,43552, $n^{20}F$ 1,44118, d_4^{20} 0,8291. Окислением 12 *г* **V** бекмановской смесью (из 14,5 *г* $Na_2Cr_2O_7$) синтезируют **VI**, т. кип. 55—56°/1,3—1,4 *мм*, $n^{20}c$ 1,42085, $n^{20}D$ 1,42916, $n^{20}F$ 1,42328, d_4^{20} 0,8196; СК, т. пл. 98—99° (из водн. CH_3OH и изооктана); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 54—54,5° (из CH_3OH). 10 *г* ацетата **IV** озонируют в среде водн. CH_3COOH при 0—5°, разбавляют водой, кипятят с Zn-пылью (4 *г*) и выделяют **IX**, т. кип. 77—78°/3 *мм*, $n^{20}c$ 1,43820, $n^{20}D$ 1,44060, $n^{20}F$ 1,44640, d_4^{20} 1,0157; ДНФГ, т. пл. 151,5—152° (из CH_3OH), и X, т. кип. 90—92°/3 *мм*, $n^{20}c$ 1,43448, $n^{20}D$ 1,43682, $n^{20}F$ 1,44249. d_4^{20} 0,9671; СК, т. пл. 129—140° (из водн. CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 52,5—54° (из CH_3OH). Окисление **IV** (как **V**) приводит к **VII**, т. кип. 55—56°/1,8 *мм*, $n^{20}c$ 1,44112, $n^{20}D$ 1,44401, $n^{20}F$ 1,45126, d_4^{20} 0,8500, из которой (2 *г*) получают 0,7 *г* СК **VIIа**, т. пл. 103,5—105° (из CH_3OH). Из СК **VIIа** получают ДНФГ **VIIа**, т. пл. 51,5—52° (из CH_3OH). Из маточных р-ров СК **VIIа** выделяют СК **VIIб**, т. пл. 65,5—68,5°. ДНФГ **VIIб** получен в виде масла. 16,3 *г* **VIII** и 185 *г* 76%-ной НСООН кипятят 30 мин. Получают 11,4 *г* непредельного кетона с т. кип. 60—62°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,45362—1,45601, d_4^{20} 0,8549—0,8558, гидрирование которого приводит к **VI**. Приведены константы производных (±)-цитронеллаля (**XI**) и (±)-дигидроцитронеллаля (**XII**): СК **XI**, т. пл. 82—82,5° (из водн. CH_3OH и петр. эф.); ДНФГ **XI**, т. пл. 89—90° (из CH_3OH); СК **XII**, т. пл. 91—92° (из CH_3OH); ДНФГ **XII**, т. пл. 93—95° (из CH_3OH). Приведены данные об ИК-спектрах всех описанных в-в и об УФ-спектре **II**. Сообщение CXLIII см. РЖХим, 1957, 66221. Л. Бергельсон

36326. **Перегруппировки при отщеплении воды от фенхола.** Пулккинен (Fenkolien vedenlohkaisussa tapahtuvista toisiintumisista. Pulkkinen Erkki), Suomen kem., 1957, **30**, № 12, A239—A245 (финск.)

Обзор. Библ. 24 назв.

36327. **Полный синтез сантонинов и связанные с ним исследования.** Абэ, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 4, 59—70 (японск.)

Обзор. Библ. 42 назв.

36328. **Терпеноиды. XXVII. Структура миртиллогеновой кислоты, тритерпена, выделенного из кактусов.** Джерасси, Монсаймер (Terpenoids. XXVII. The structure of the cactus triterpene myrtillogenic acid. Djerassi Carl, Monsimer H. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 11, 2901—2905 (англ.)

Показано, что миртиллогеновая к-та (**I**), выделенная из *Myrtillocactus*, представляет собой 3β,16β,28-триокси-Δ^{12}-олеаненовую-29 к-ту. Метиловый эфир (**Iа**) триацетата **I** (**Iб**) при действии SeO_2 дает метиловый эфир триацетата 3β,16β,28-триокси-$\Delta^{11,13(18)}$ олеадиеновой-29 к-ты (**II**). Метиловый эфир **I** омыляется значительно легче, чем метиловые эфиры олеаноловой (**III**), кохалевой (**IV**) и дезоксиглицирретовой (**V**) к-ты, откуда следует, что СООН-группа **I** занимает незатрудненное положение при $C_{(4)}$ или $C_{(20)}$. **Iа** при окислении $CaCO_3$ в среде CH_3COOH дает метиловый эфир триацетата Δ^{12}-олеанентриол-3β,16β,28-он-11-овой-29 к-ты (**VI**). В аналогичных условиях метиловый эфир **I** переходит в метиловый эфир Δ^{12}-олеанендион-3,16-аль-28-овой-29 к-ты (**VII**), тогда как при проведении р-ции в пиридине получают метиловый эфир Δ^{12}-олеаненол-28-дион-3,16-овой-29 к-ты (**VIII**). При действии метанольного КОН в мягких условиях **VII** и **VIII** превращаются в метиловый эфир 28-нор-Δ^{12}-олеанендион-3,16-овой-29 к-ты (**IX**). В более жестких условиях **VIII** переходит в к-ту, которая не декарбоксилируется, что исключает строение β-кетоэфира для **VIII**, а следовательно, и положение 4 для СООН-группы в **I**. Частичное омыление **Iа** приводит к метиловому эфиру 3-моноацетата **I** (**Iв**), превращающемуся при окислении CrO_3 в метиловый эфир 3-ацетата Δ^{12}-олеанендиол-3β,28-он-16-овой-29 к-ты (**X**). Восстановлением **X** по Кижнеру получают 28-нор-Δ^{12}-олеаненол-3β-овую-29 к-ту (**XI**). Этими превращениями подтверждено наличие CH_2OH-группы при $C_{(17)}$

I R = R′ = (OH, H), R″ = CH_2OH, R‴ = COOH; **а** R = R′ = ($OCOCH_3$, H), R″ = CH_2OCOCH_3, R‴ = $COOCH_3$; **б** R = R′ = ($OCOCH_3$, H), R″ = CH_2OCOCH_3, R‴ = COOH; **в** R = ($OCOCH_3$, H), R′ = (OH, H), R″ = CH_2OH, R‴ = $COOCH_3$; **III** R = (OH, H), R′ = H_2, R″ = $COOCH_3$; R‴ = CH_3; **IV** R = R′ = (OH, H), R″ = $COOCH_3$, R‴ = CH_3; **V** R = (OH, H), R′ = H_2, R″ = CH_3, R‴ = $COOCH_3$; **VII** R = R′ = O, R″ = CHO, R‴ = $COOCH_3$; **VIII** R = R′ = O, R″ = CH_2OH; R‴ = $COOCH_3$; **IX** R = R′ = O, R″ = H, R‴ = $COOCH_3$, **X** R = ($OCOCH_3$, H), R′ = O, R″ = CH_2OH, R‴ = $COOCH_3$; **XI** R = (OH, H), R′ = H_2, R″ = H, R‴ = COOH; **XII** R = R′ = ($OCOCH_3$, H), R″ = CH_2OCOCH_3, R‴ = CH_3

При восстановлении хлорангидрида **I** по Розенмунду, последующем восстановлении по Кижнеру и ацетилировании получен известный триацетат лонгиспиногенина (**XII**), чем устанавливается положение вторичных ОН-групп при $C_{(3)}$ и $C_{(16)}$. Из метилового эфира **I**, т. пл. 249—250° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]D$ +85° (*c* 2,14), ацетилированием [$(CH_3CO)_2O$-пиридин, 20°, 12 час.)] получают **Iа**; очищают хроматографированием, т. пл. 146,5—148° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +77° (*c* 0,75). Омыление метилового эфира **I** 10%-ным метанольным р-ром КОН приводит к **I**, т. пл. 288—293° (из ацетона и CH_3OH), $[\alpha]D$ +84° (*c* 0,74; CH_3OH), ацетилированием которой получают **Iб**, т. пл. 259—263° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +65° (*c* 1,03). При сравнительном изучении гидролиза **III**—**V** и метилового эфира **I** под

влиянием метанольного KOH различной конц-ии (кипячение 8 час.) получены следующие результаты (указаны исходный эфир, выход к-ты в % при применении 5%-ного, 7%-ного и 10%-ного р-ров KOH): III, 0, 0, 0; **IV**, 0, 3, 20; **V**, 5, 13—17, 40—47; метиловый эфир **I**, 11, 31, 85—93. Р-р 125 *мг* **Ia** и 125 *мг* SeO_2 в 10 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 5 час., хроматографированием продукта р-ции на Al_2O_3 выделяют **II**, выход 76 *мг*, т. пл. 178—180° (из CH_3OH). К кипящему р-ру 200 *мг* **Ia** в 2 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 208 *мг* CrO_3 в 2 *мл* 90%-ной CH_3COOH, нагревают 1 час, выдерживают 12 час., разбавляют водой, извлекают эфиром **VI**, т. пл. 159—163° и 190—192° (из CH_3OH). К р-ру 250 *мг* метилового эфира **I** в 100 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* $CHCl_3$ добавляют при охлаждении за 10 мин. 565 *мг* CrO_3 в 5 *мл* воды и 15 *мл* CH_3COOH, выдерживают 1 час 15 мин. при 20°, добавляют CH_3OH, воду и эфиром извлекают **VII**, выход 69 *мг* (очищен хроматографированием на Al_2O_3), т. пл. 202—204° (из CH_3OH). Р-р 150 *мг* метилового эфира **I** и 180 *мг* CrO_3 в 18 *мл* пиридина выдерживают 12 час. при 20°, добавляют воду, эфиром извлекают **VIII**, выход 140 *мг*, т. пл. 189—192° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +47° (*c* 0,32). 110 *мг* **VIII** кипятят 1 час с 25 *мл* 1%-ного метанольного р-ра KOH, продукт хроматографируют на Al_2O_3. Бензолом вымывают **IX**, выход 90 *мг*, т. пл. 203—205° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ −25° (*c* 0,25). **IX** получают также при кипячении **VII** с 5%-ным метанольным р-ром KOH (4 часа). 100 *мг* **Ia** в 34 *мл* CH_3OH нагревают 40 мин. с 2,6 *мл* р-ра, приготовленного из 6,3 *г* KOH и 90 *мл* водн. диоксана (1 : 1), продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Бензолом вымывают 20 *мг* непрореагировавшего **Ia**, а смесью эфир-$CHCl_3$ (1 : 1) вымывают **Iв**, выход 56 *мг*, т. пл. 300—302° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +77° (*c* 0,9). Дальнейшим вымыванием смесью $CHCl_3$-CH_3OH (9 : 1) выделяют 10 *мг* метилового эфира **I**. В условиях окисления метилового эфира **I** CrO_3-пиридином **Iв** дает **X**, т. пл. 237—239° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]D$ +7° (*c* 0,53). Восстановлением 114 *мг* **X** по Кижнеру — Хуан-Минлону синтезируют **XI**, выход 82 *мг*, т. пл. 280—284° (из CH_3OH). Из маточных р-ров выделяют метиловый эфир **XI**, т. пл. 191—193°, $[\alpha]D$ +60° (*c* 1,37). 750 *мг* **Iб** кипятят 45 мин. с 2 *мл* $SOCl_2$, полученный хлорангидрид растворяют в 30 *мл* ксилола и гидрируют (120°, 3 часа) с 0,8 *г* $Pd/BaSO_4$, отравленного серой и хинолином, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Бензолом вымывают 500 *мг* в-ва, т. пл. 188—194° (из CH_3OH), часть которого (350 *мл*) восстанавливают по Кижнеру (30 *мл* $(CH_2OH)_2$, 1,5 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, 1,5 *г* KOH). Продукт р-ции ацетилируют $(CH_3CO)_2O$-пиридином и хроматографируют на Al_2O_3. Бензолом вымывают **XII**, выход 110 *мг*, т. пл. 220—222° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +68° (*c* 0,64). К р-ру 107 *мг* диацетата **IV** (**XIII**) в CH_2Cl_2 добавляют 0,013 *мл* Br_2 в 1 *мл* CH_2Cl_2, получают 95 *мг* бромлактона **XIII**, т. пл. 296—298° (из CH_3OH-CH_2Cl_2), $[\alpha]D$ +60° (*c* 1,12). В тех же условиях **Iб** не изменяется. **Ia** не дает ацетонида. Приведены данные об ИК-спектрах всех полученных в-в. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 71745.

Л. Бергельсон

36329. **О высокоплавкой абиетиновой кислоте. Комшилов Н. Ф.**, Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 7, 1111—1115

Подтверждена индивидуальность «высокоплавкой абиетиновой к-ты» (I). Абиетиновая к-та (II) с т. пл. 174°, $[\alpha]^{20}D$ —107,7° (очищена через диацетонаминовую соль), при перегонке частично изомеризуется в I, выход 6,5%, т. пл. 182°, $[\alpha]^{20}D$ +12,61°. При 14-часовом кипячении спирт. р-ра II, содержащего 0,1% HCl, уд. вращение к-ты изменилось до $[\alpha]^{20}D$ −43,54°; после дальнейшей выдержки 40 суток $[\alpha]^{20}D$ —15,37°. Очисткой через диацетонаминовую соль выделена I с т. пл. 186°, $[\alpha]^{18}D$ +30,2° (сп.).

В. Черкаев

36330. **О стереохимическом течении реакции присоединения Михаэля. О синтезе в ряду альдостерона. III. О стероидах. Сообщение 145. Ветштейн, Хёйслер, Ибервассер, Виланд** (Zum stereochemischen Verlauf der Michael-Addition. Über Synthesen in der Aldosteron-Reihe III; Über Steroide, 145, Mitteilung. Wettstein A., Heusler K., Ueberwasser H., Wieland P.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 2, 323—341 (нем.; рез. англ.)

Исследована стереохимия р-ции присоединения метилвинилкетона (**I**) по Михаэлю к 1,3 и 1,4-дикетонам, полученным из *d,l*-Δ^{8a}-1-кето-4β-окси-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантрена (**II**) и изучена возможность циклизации получающихся продуктов в соединения ряда альдостерона. При взаимодействии **II** с эфирами щавелевой или муравьиной к-ты легко образуются 2-метиловый эфир *dl*-Δ^{8a}-1-кето-2-оксалил-4β-окси-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα,-10aβ-додекагидрофенантрен (**III** к-та) или *dl*-Δ^{8a}-1-кето-2-оксиметилен-4β-окси-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантрен (**IV**) соответственно. При взаимодействии метилового эфира **III** или **IV** с **I** в среде $CH_3COOC_2H_5$ в присутствии $(C_2H_5)_3N$ с хорошим выходом образуются 2α-метиловый эфир *dl*-Δ^{8a}-1-кето-2α-оксалил-2β-(γ-кетобутил)-4β-окси-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантрен (**V** к-та) или *dl*-Δ^{8a}-1-кето-2α-формил-2β-(γ-кетобутил)-4β-окси-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα, 10aβ-додекагидрофенантрен (**VI**) соответственно. Неспособность метилового или этилового эфира **V** в спирте в присутствии кислого катализатора давать соответствующий гемикеталь показывает, что присоединение **I** происходит с β-стороны молекулы. Одновременно показано, что в противоположность 11β-оксистероидам OH-группа в этиловом эфире **V**, а также **II** легко ацетилируется. При циклизации ацетата этилового эфира **V** в присутствии бензоата пиперидина образуется соединение (**VII**). Гидрирование **VII** дает дигидропроизводное (**VIII**), которое при гидролизе переходит в трикетоэфир (**IX**), а затем в к-ту (**X**), которая в р-ре частично циклизуется в лактон (**XI**). На основании рассмотрения ИК-спектров и моделей **IX** соединениям **VII, VIII, IX, X** и **XI** приписывают спиростановую структуру. При действии $(COOCH_3)_2$ на *d,l*-Δ^{8a}-1,4-дикето-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα, 10aβ-додекагидрофенантрен (**IIa**) образуется 2-метиловый эфир *d,l*-Δ^{8a}-1,4-дикето-2-оксалил-4b,β-метил-7-этилендиокси-4aα, 10aβ-додекагидрофенантрен (**XII**). Р-ция **XII** с **I** дает метиловый эфир *d,l*-Δ^{8a}-1,4-дикето-2α-оксалил-2β-(γ-кетобутил)-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα, 10aβ-додекагидрофенантрен (**XIII** к-та), идентичный с продуктом, полученным при окислении CrO_3 метилового эфира **V**. Однако при циклизации этилового эфира

XIII в присутствии бензоата пиперидина образуется *d,l*-$\Delta^{5,14}$-11,16-дикето-3-этилендиокси-18-нор-18-*D*-гомоандростадиен (**XIV**). При ацетилировании **VI** в условиях ацетилирования этилового эфира **V** происходит отщепление формильной группы и образуется 4β-ацетат *d,l*-Δ^{8a}-1-кето-2-(γ-кетобутил)-4β-окси-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантрен (**XV** спирт). При кратковременном ацетилировании **VI** с с помощью $(CH_3CO)_2O$ и пиридина образуют 2 изомерных по $C_{(2)}$ оксикетона (**XVa**) и (**XVб**). **XVa** образуется также при присоединении **I** к **IV** в водн. р-ре при pH 7,5. При взаимодействии **VI** с $CH(OC_2H_5)_3$ в абс. спирте в присутствии HCl образуется продукт, которому на основании ИК-спектра приписывают строение (**XVI**). При обработке **VI** бензоатом пиперидина образуется соединение (**XVII**). При обработке щелочью в жестких условиях **VI** превращается с отщеплением формильной группы в *dl*-$\Delta^{5,14}$16-кето-11β-окси-3-этилендиокси-18-нор-18-*D*-гомоандростадиен (**XVIII**). Интересно, что при взаимодействии **IV** с **I** в присутствии $N(C_2H_5)_3$, но с добавкой воды образуется β-формильный изомер **VI**, стабилизирующийся в виде гемиацеталя *d,l*-Δ^{8a}-1-кето-2α-(γ-кетобутил)-2β-формил-4β-окси-4bβ-метил-7-этилендиокси-4aα,10aβ-додекагидрофенантрена (**XIX**) и легко ацетилирующийся без отщепления формильной группы. Влияние воды пока не объяснено, однако показано, что полярность среды не имеет значения. Так, при проведении р-ции в среде диоксана, пиридина, диметилформамида в отсутствие воды, образуется исключительно α-формильное производное. Таким образом, можно сделать вывод, что р-ция присоединения по Михаэлю α,β-ненасыщ. карбонильных соединений к циклич. кетонам дает в зависимости от условий один или другой стереоизомерный продукт присоединения. Смесь 2,2 *г*, **II**, 50 *мл* пиридина и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ оставляют на 48 час. при 20°, добавляют 200 *мл* ледяной воды, оставляют на 2 часа и после обработки получают 2,29 *г* 4-ацетата **II**, т. пл. 105—107°. При гидролизе последнего в ацетоне в присутствии HCl образуется 4-ацетат *d,l*-Δ^{8}-1,7-дикето-4β-окси-4bβ-метил-4aα, 10aβ-додекагидрофенантрен, т. пл. 105—106°. Охлажд. смесь 800 *мг* CH_3ONa, 1,6 *г* $(COOCH_3)_2$ и 15 *мл* C_6H_6 прибавляют при перемешивании к р-ру 1,96 *г* **IIa** в 35 *мл* C_6H_6, оставляют на 12 час. при 0° и получают 1,4 *г* **XII**, т. пл. 141—144°. К охлажд. до 0° смеси 2,5 *г* $(COOCH_3)_2$, 20 *мл* C_6H_6, 5 *мл* тетрагидрофурана и 1,3 *г* сухого CH_3ONa прибавляют при перемешивании (атмосфера N_2) суспензию 2,5 *г* **II** в 50 *мл* тетрагидрофурана, оставляют на 12 час. при 0—5° и получают метиловый эфир **III**, т. пл. 212—214°. Смесь 6 *г* NaH, 150 *мл* абс. диоксана и 120 *мл* $(COOC_2H_5)_2$ перемешивают 30 мин. при 20° (атмосфера N_2), охлаждают до 0°, прибавляют суспензию 21,4 *г* **II** в 20 *мл* абс. диоксана и оставляют на 12 час. при 0—5°, затем добавляют 5 *мл* CH_3COOH, 100 *мл* абс. C_6H_6, перемешивают еще 90 мин., разбавляют 750 *мл* C_6H_6, прибавляют р-р 60 *мл* 2 н. H_2SO_4 и 750 *мл* воды и получают 15,47 *г* этилового эфира **III**, т. пл. 158—160° (с разл.). К суспензии 0,53 *г* метилового эфира **III** в 1 *мл* этилацетата и 2 *мл* **I** прибавляют при перемешивании 0,2 *мл* 20%-ного р-ра $(C_2H_5)_3N$ в этилацетате, оставляют смесь на 12 час. при 20° и получают 0,51 *г* метилового эфира **V**, т. пл. 196—197°. Таким же образом из 8,2 *г* этилового эфира **III** получают 8,9 *г* этилового эфира **V**, т. пл. 164,5—165,5°. К смеси 2 *г* этилового эфира **III**, 3 *мл* диоксана, 8 *мл* воды и 4 *мл* **I** прибавляют при 22,5° 0,5 *мл* 10%-ного р-ра $(C_2H_5)_3N$, оставляют на 24 часа и получают 990 *мг* этилового эфира **V** и 70 *мг* **XV**. Ацетилированием этилового эфира **V** [пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 48 час., 20°] получают 4β-ацетат, т. пл. 185—186°. Смесь 200 *мг* этилового эфира **V**, 10 *мл* ацетона и 0,5 *мл* 10%-ной HCl нагревают 20 мин. при 80° и получают 162 *мг* 2α-этилового эфира *d,l*-Δ^{8}-1,7-дикето-2α-оксалил-2β-(γ-кетобутил)4β-окси-4bβ-метил-4aα, 10aβ-додекагидрофонантрена, т. пл. 161—162°; ацетат, т. пл. 127—129° и 137—139°, получается также при гидролизе 4β-ацетата этилового эфира **V**. К охлажд. р-ру 500 *мг* CrO_3 в 5 *мл* пиридина прибавляют при перемешивании р-р 130 *мг* метилового эфира **V** в 5 *мл* пиридина, добавляют 2 *мл* пиридина, перемешивают 30 мин. при 0° и 20 час. при 5° и получают метиловый эфир **XIII**, т. пл. 150—152°. К суспензии 735 *мг* **XII** в 1,5 *мл* **I** прибавляют при перемешивании 0,3 *мл* 25%-ного р-ра $(C_2H_5)_3N$ в этилацетате и оставляют при 33° на 12 час. После обработки получают метиловый эфир **XIII**. Аналогично из 2,1 *г* этилового эфира **V** получают 1,87 *г* этилового эфира **XIII**, т. пл. 147—149°. Смесь 1,7 *г* этилового эфира **XIII**, 17 *г* бензоата пиперидина и 60 *мл* сухого C_6H_6 нагревают с водоотделителем 45 мин. при 120°; после хроматографирования получают 310 *мг* **XIV**, т. пл. 140—142°. Из 1,1 *г* этилового эфира **V** в этих же условиях получают 0,79 *г* **VII**, т. пл. 155—156°, ацетат, т. пл. 212—215°. Смесь 2 *г* 4β-ацетата этилового эфира **V**, 12 *г* ацетата пиперидина 0,5 *г* CH_3COOH и 80 *мл* сухого C_6H_6 кипятят 5 мин. и после обработки и хроматографирования получают 160 *мг* ацетата **VII**. Р-р 2,39 *г* **VII** в 100 *мл* спирта гидрируют в присутствии 2 *г* 10%-ного $Pd/CaCO_3$ и получают 1,755 *г* **VIII**, т. пл. 176—718°, ацетат **VIII** [пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 40 час.], т. пл. 204,5—205,5°. Смесь 200 *мг* **VII**, 5 *мл* диоксана и 3 *мл* 1%-ной KOH нагревают 3 часа при 65° и получают 125 *мг* соответствующей к-ты, т. пл. 205—206° (с разл.). Смесь 300 *мг* **VIII**, 20 *мл* ацетона и 50 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ оставляют на 16 час. при 20°, добавляют 250 *мг* CH_3COONa в 10 *мл* воды, и после отгонки ацетона получают 110 *мг* **IX**, т. пл. 164—166°. Смесь 800 *мг* **IX**, 10 *мл* диоксана, 400 *мг* K_2CO_3 и 15 *мл* воды нагревают (атмосфера N_2) 30 мин. при 80°, охлаждают в течение 4 час., добавляют 2 *мл* CH_3COOH, отгоняют в вакууме 5 *мл* р-рителя, разбавляют водой, добавляют 2 н. NaOH, разделяют на нейтр. и кислую части обычным способом и получают 165 *мг* нейтр. продукта и 653 *мг* кислой фракции. Из последней выделяют 557 *мг* **X**, т. пл. 256—258°. 20 *мг* **X** нагревают при 200° и 0,03 *мм* 24 часа и получают 5 *мг* **XI**, т. пл. 207—210°. Р-р 80 *мг* **X** в смеси $CHCl_3$-спирт (2 : 1) экстрагируют многократно 1 н. $NaHCO_3$ и получают 18 *мг* **XI**. Смесь 300 *мг* **IV**, 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 капли пиридина оставляют на 12 час. и получают 160 *мг* 2-ацетата **IV**, т. пл. 182—184,5°. Смесь 800 *мг* **IV**, 25 *мл* абс. спирта, 420 *мг* $CH(OC_2H_5)_3$ и 2,5 *мл* 0,14 н. HCl в абс. спирте оставляют при —15° на 4 часа и после обработки получают 2-этиловый эфир **IV**, т. пл. 124—125°. К суспензии 12,8 *г* **IV** в 25 *мл* этилацетата и 13 *мл* **I** прибавляют в 2 порции 0,8 *мл* 20%-ного р-ра $(C_2H_5)_3N$ в этилацетате, перемешивают 3 часа при 20° и получают 11,3 *г* **VI**, т. пл. 138°. Смесь 500 *мг* **VI**, 4 *мл* пиридина, 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ оставляют при —5° на 12 час. и получают **XVa**, т. пл. 163,5—165,5°. Хроматографированием маточного р-ра после кристаллизации **XVa** получен **XVб**, т. пл. 97—98°. Смесь 2 *г* **VI**, 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 *мл* пиридина оставляют на 17 час. при 20°, добавляют C_6H_6, затем CH_3OH и после обработки получают 640 *мг* 4β-ацетата **XV**, т. пл. 90—92°, кроме того, выделен еще продукт, т. пл. 217—218,5°. Смесь 1 *г* **VI**, 20 *мл* абс. спирта, 400 *мг* $CH(OC_2H_5)_3$ и 2 *мл* 0,14 н. HCl в абс. спирте оставляют на 5 час. при т-ре от —15 до —17°, затем добавляют 80 *мл* CH_3OH, 10 *мл* 2 н. NaOH и кипятят 2 часа. После обработки и хроматографирования получают **XVI**, т. пл. 135—160°. Смесь 2 *г* **VI** и 6 *г* бензоата пиперидина кипятят 10 мин. с 80 *мл* сухого C_6H_6 и по-

лучают 1,55 *г* **XVII**, т. пл. 217—220°. Смесь 1 *г* **VI**, 50 *мл* CH_3OH, 6 *мл* 2 н. NaOH кипятят 75 мин. и получают XVIII, т. пл. 196—198°. Смесь 1,6 *г* **IV**, 8 *мл* диоксана, 2 *мл* воды, 2 *мл* **I**, 2 *мл* 10%-ного р-ра $(C_2H_5)_3N$ в диоксане оставляют на 3 дня при 20° и после дробной кристаллизации получают 300 *мг* **XIX**, т. пл. 168—173° и 170 *мг* XV; хроматографирование получено еще 180 *мг* XIX. Ацетат **XIX**, т. пл. 170,5—172,5°. Приведены данные ИК-спектров для полученных соединений. Сообщение 144 см. РЖХимБх, 1958, 1729.

С. Ананченко

36331. **Полный синтез стероидов через производные гидрохризена. IX. Получение веществ для сравнения частичным синтезом. Паппо, Блум, Джонсон** (Steroid total synthesis — hydrochrysene approach. IX. Preparation of comparison substances by partial synthesis. Pappo Raphael, Bloom Barry M., Johnson William S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 24, 6347—6353 (англ.)

Описан частичный синтез из природных источников 14-изоэпиандростерона (**I**), ацетата (**II**) 3β-оксоэтиоаллогомобилиановой к-ты (**IIa**), 14-*изо*-эпимера **II** (III), андростандиол-3β,11β-она-17 (**IV**) и 3β,11β-диоксиэтиоаллогомобилиановой к-ты (**V**) с целью их сравнения с соответствующими рацемическими изомерами, полученными полным синтезом (см. сообщение VIII, РЖХим, 1958, 21578). Синтез ацетата 16-бромэпиандростерона (VI), промежуточного продукта для получения I, осуществленный бромированием енолацетата (VII), ацетата дегидроэпиандростерона (**VIII**) и непосредственно бромированием **VIII**, проходит неудовлетворительно, поэтому **I** был синтезирован из 3β-окси-$\Delta^{14,16}$-этиоаллохоладиеновой к-ты (**IX**). 4 *г* VIII бромируют в эфире (1,95 *г* Br в CH_2Cl_2, 5°, 3 часа). Кристаллизацией из петр. эфира продукт реакции разделяют на монобромид (2,18 *г*); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 205,5—208,5° (разл.; из $CHCl_3$-абс. сп.) и дибромид (1,28 *г*, содержит монобромид), т. пл. 158—167° (из эф.-петр. эф.). 1 *г* **VIII** бромируют в среде CH_3COOH в присутствии 1,5 *мл* 48%-ной HBr (0,16 *мл* Br, 20°, 1 час.). Получают **VI**, выход 32%, т. пл. 166—168° (разл.; из метилциклогексана, затем возгонка при 120°/0,05 *мм*). В отсутствие HBr выход **VI** составляет 12%. Смесь 5 *г* **VIII**, 100 *мл* изопропенилацетата (**X**) и 0,75 *г* n-$CH_3C_6H_4SO_3$. H_2O (**XI**) подвергают перегонке 10 час., добавляя X по мере отгонки. Выделяют **VII**, выход 4,4 *г*, т. пл. 174—176° (из метилциклогексана), $[\alpha]^{30}D$ +23 ± 3° (c 0,455). Р-р 0,051 *мл* Br_2 в 5 *мл* $CHCl_3$ добавляют (—15°, 5 мин.) к 0,374 *г* **VII** в 15 *мл* CCl_4. Получают VI, выход 90%, т. пл. 172—174° (разл.; из метилциклогексана, затем возгонка), 2 *г* **VI** и 25 *мл* γ-коллидина кипятят 3 часа в атмосфере N_2, продукт р-ции хроматографируют на флоризиле. Смесью C_6H_6-петр. эфир вымывают 95 *мг* ацетата 14,15-дегидроэпиандростерона (XII), т. пл. 150—152° (из метилциклогексана). Р-р 5 *г* NaOH в 5 *мл* воды и 30 *мл* $(CH_2OH)_2$ нагревают в открытом сосуде до 150—160°, добавляют 1 *г* 3β-ацетокси-$\Delta^{14,16}$-этиоаллхоладиенонитрила (XIII) и кипятят смесь 7 час. в атмосфере N_2. Выделяют IX, выход 0,9 *г*, т. пл. 225—226° (из ацетона). При проведении аналогичного опыта с 10 *г* **XIII** получают IX с выходом 94%. К р-ру 7,8 *г* неочищ. **IX** в 25 *мл* фенилацетата добавляют при 40—50° 3 *г* NaH, по окончании экзотермич. р-ции перемешивают 2,5 часа при 20°. После обработки выделяют ацетат IX (IXa), выход 70%, т. пл. 268—269° (из метилциклогексана); метиловый эфир **IXa** (**IXб**) (CH_2N_2, выход 61%), т. пл. 150—151° (из CH_3OH). 0,548 *г* **IXб** гидрируют с 30%-ным $Pd(OH)_2/SrCO_3$ в C_6H_6 (20°, 2,5 *ат*, 2 часа) до метилового эфира (**XIV**) 3β-ацетокси-14-изо-Δ^{16}-этиохоленовой к-ты (**XV**), выход 0,33 *г*, т. пл. 140,5—141,5° (из CH_3OH, затем возгонка при 130°/0,05 *мм*). В тех же условиях 2 *г* **IXa** дают **XV**, выход 58%, т. пл. 206—211° (из ацетона) (содержит **IXa**). Р-р 2 *г* **XV** в 12,5 *мл* $SOCl_2$ выдерживают 15 час. при 0° и 1 час при 20°, неочищ. хлорангидрид растворяют в 80 *мл* диоксана и 30 *мл* ацетона, добавляют при 0° 2 *г* азида Na в 12 *мл* воды и 3 *мл* ацетона, выдерживают 20 мин. при 20°, продукт р-ции сушат азеотропной перегонкой с толуолом в вакууме (20°), нагревают с 30 *мл* толуола 20 мин. при 100° и кипятят 15 мин. Полученный неочищ. изоцианат кипятят 6 час. с 300 *мл* диоксана, 30 *мл* конц. HCl и 120 *мл* воды, р-ритель отгоняют, остаток кипятят 1 час с 5%-ным р-ром NaOH в водн. CH_3OH (1 : 1), продукт р-ции хроматографируют на флоризиле. Смесью C_6H_6-метилциклогексан (1 : 1) вымывают **I**, выход 37%, т. пл. 166—168° (из метилциклогексана, затем возгонка). 0,55 *г* **I** обрабатывают избытком CH_3ONa и $HCOOC_2H_5$ в C_6H_6 (12 час.), полученное оксиметиленовое производное (0,567 *г*, т. пл. 193—194°) перемешивают 48 час. при 20° с 30 *мл* CH_3COOH и 0,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, продукт кипятят 48 час. с 125 *мл* 5%-ного NaOH и 0,125 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, подкисляют, фильтруют и осадок ацетилируют как **IX.** Получают **III**, выход 46%, т. пл. 282—283° (из метилэтилкетона); диметиловый эфир **III** не кристаллизуется. К р-ру 0,2 *г* ацетата *D*-гомоэпиандростерона (**XVI**, кетоспирт) в 6 *мл* CH_3OH добавляют 0,1 *г* C_6H_5CHO в 2 *мл* CH_3OH и 2 *мл* 33%-ного р-ра NaOH, смесь выдерживают 3 дня при 20° в атмосфере N_2 и выделяют 17-бензилиден-*D*-гомоэпиандростерон (**XVII**), выход 81%, т. пл. 195,5—197,5 (из CH_3OH). При длительном стоянии **XVII** частично изомеризуется, т. пл. 192—203°. 68 *мг* неочищ. **XVI**, 2 *мл* CH_3OH, 6 капель 33%-ного водн. NaOH и 0,1 *мл* фурфурола выдерживают 3 часа при 10°, продукт р-ции ацетилируют посредством **X** и **XI.** Получают ацетат 17-фурфурилиден-*D*-гомоэпиандростерона (**XVIII**), т. пл. 184,5—185° (из петр. эф.). В условиях синтеза **III** 2,32 *г* эпиандростерона переходят в **IIa**, которую без очистки этерифицируют CH_2N_2. Продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3, смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 3), вымывают масло (1,11 *г*), которое ацетилируют посредством **X** и **XI.** Получают диметиловый эфир **II** (**IIб**), выход 0,54 *г*, т. пл. 154,5—158° (из CH_3OH, затем возгонка при 155°/0,02 *мм*), $[\alpha]^{30}D$ —21 ± 1° (c 0,3), $[\alpha]^{30}D$ —16,5 ± 1° (c 0,685; ацетон). 50 *мг* **XVII** озонируют в этилацетате при 0° до поглощения 24 *мг* O_3. После разложения озонида и этерификации получают **IIб**, выход 21 *мг*. Смесь 0,9 *г* аллопрегнантетрол-3β,11β,17α,21-она-20, 100 *мл* 50%-ной CH_3OH и 18 *г* висмутата Na перемешивают 30 мин., нейтрализуют при 0°, эфиром извлекают (5°, 12 час.) **IV**, выход 61%, т. пл. 231—234° (из сп.); моноацетат, т. пл. 227—230°; диацетат, т. пл. 153,5—155° (из CH_3OH). 3,4 *г* 17α-оксикортикостерона гидрируют с 10%-ным Pd/C в спирте (20°, 2—3 *ат*), продукт р-ции восстанавливают посредством $NaBH_4$ (3,1 *г*) в водн. CH_3OH (5 : 1), полученное в-во окисляют по ранее описанному методу (Reichstein T., Helv. chim. acta, 1936, 19, 402) до **IV**, выход 0,31 *г*. Р-р 0,54 *г* андростандиол-3β,11β-она-17 (**XIX**) и 5 *мл* $HCOOC_2H_5$ в 65 *мл* тетрагидрофурана добавляют при 0° к суспензии *трет*-C_4H_9OK (из 2,5 *г* K) в 125 *мл* тетрагидрофурана, перемешивают 3 часа при 0° в атмосфере N_2. Оксиметиленовое производное (0,75 *г*), полученное указанным

способом из 0,64 *г* **XIX**, переходит в условиях синтеза **III** в **V**, выход 0,107 *г*, т. пл. 258—261° (из метилэтилкетона); диметиловый эфир ацетата **V** не кристаллизуется. Приведены данные об ИК-спектрах **V** и **XVI** и об УФ-спектрах **XIV**, **XVI** и **XVIII**. Л. Бергельсон

36332. Полный синтез стероидов через производные гидрохризена. X. Полный синтез тестостерона. Джонсон, Баннистер, Паппо, Пайк (Steroid total synthesis — hydrochrysene approach. X. Total synthesis of testosterone. Johnson William S., Bannister Brian, Pappo Raphael, Pike J. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 24, 6354—6361 (англ.)

Осуществлен полный синтез тестостерона (**I**) из *анти-транс*-1-метокси-8-этилендиокси- 10а -метил-4b,5,7,8,9,10,10a,10b,11,12-декагидрохризена (**II**) по общей схеме (см. пред. реф.). **II** получен, как указано ранее (РЖХим, 1958, 1428), но с применением K вместо Li (выход 77%). 4,97 *г* **II** восстанавливают Li (23 *г*) и спиртом (750 *мл*) в жидком NH_3 и диоксане в ранее описанных условиях (РЖХим, 1958, 18079), продукт выдерживают 2 часа при 20° с 4 *г* $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ в 260 *мл* CH_3OH и 50 *мл* воды, полученную смесь β,γ-непредельных кетонов изомеризуют щел. Al_2O_3 (pH водн. суспензии ~10), продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесями C_6H_6-петр. эфир (1 : 4-2 : 3) вымывают фракцию (2,2 *г*), содержащую, по-видимому, продукты гидрогенолиза. Смесью C_6H_6-петр. эфир (4 : 1) вымывают *dl*-3-этилендиокси-18-нор-*D*-гомо-$\Delta^{5,16}$-андростадиенон —17а (**III**), выход 0,338 *г*, т. пл. 175—176° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$]. Дальнейшим вымыванием смесью C_6H петр. эфир (9 : 1) выделяют $\Delta^{5,13}$-изомер **III** (**IV**), выход 0,59 *г*, т. пл. 142,8—143,2° (из эф.). Из маточных р-ров от **IV** гидрированием с 10%-ным Pd/C в спирте, содержащим NaOH (20°, 25 *ат*, 1 час), получают *dl*-3-этилендиокси-18-нор-*D*-гомо-Δ^5-андростенон-17а (**V**), выход 84%, т. пл. 142—143° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$]. В тех же условиях **III** дает **V** с выходом 44%. В условиях превращения **II** в **V**, но без выделения промежуточных продуктов, из 18 *г* 1-метокси-8-этилендиокси-10а-метил-5,7,8,9,10,10a,11,12-октагидрохризена получают с выходом 39% смесь **III** и **IV**, которая при каталитич. гидрировании дает **V** с выходом 47%. Конфигурация **V** установлена его гидролизом (*n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в ацетоне, 2 капли воды, кипячение 1,5 часа) до *dl*-18-нор-*D*-гомо-Δ^4-андростендиона-3,17а (**VI**), т. пл. 146,5—147,5° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$], 51 *мг* которого при восстановлении Li (1 *г*) и спиртом (13 *мл*) в жидком NH_3 (20 мин.) переходят в ранее известный *dl*-18-нор-*D*-гомоандростандиол-3β,17аβ (РЖХим, 1958, 18079); диацетат, т. пл. 169,5—170° (из метилциклогексана). К р-ру 2,25 *г* **V** в 300 *мл* CH_3OH добавляют при охлаждении 50 *мл* 33%-ного NaOH и 6 *мл* фурфурола, выдерживают 10 час. при 20° в атмосфере N_2 и выделяют 17-фурфурилиденовое производное **V** (**VII**), выход 92%, т. пл. 187—188,5° (из циклогексана). К холодному р-ру 2,7 *г* K в 80 *мл* безводн. *трет*-C_4H_9OK добавляют в атмосфере N_2 2,9 *г* **VII** и затем 15 *мл* CH_3J, выдерживают 1 час при 10° и 12 час. при 20°, полученный продукт обрабатывают циклогексаном. Выпадает 0,47 *г* неочищ. *dl*-3-этилендиокси-17-фурфурилиден-*D*-гомо-Δ^5-андростенон-17а (**VIII**), выход 1,23 *г*, т. пл. 210—211° (из метилциклогексана). Из маточных р-ров выделяют 13-*изо*-эпимер **VIII** (**IX**), выход 1,23 *г*, т. пл. 187—188,5° (из циклогексана). Хроматографированием объединенных маточных р-ров выделяют дополнительное кол-во **IX** (вымывают C_6H_6, общий выход 74%) и **VIII** (вымывают C_6H_6 + 2% эфира, общий выход 19%). К р-ру 0,2 *г* **IX** в 200 *мл* CH_3OH добавляют 10 *г* CH_3ONa, 50 *мл* CH_3OH и 40 *мл* 30%-ной H_2O_2, перемешивают 4 часа, продукт р-ции (0,16 *г*) этерифицируют CH_2N_2 и выделяют диметиловый эфир 3-этилендиокси-13 - *изо*-Δ^5-этиогомобилиеновой к-ты (**X**), выход 82%, т. пл. 122—123° (из CH_3OH). В аналогичных условиях (перемешивание 6 час.) 0,2 *г* **VIII** дают диметиловый эфир 3-этилендиокси-Δ^5-этиогомобилиеновой к-ты (**XI**), т. пл. 162,5—163,5° (из CH_3OH). При озонировании 0,1 *г* **IX** (этилацетат, —70°, 1,7 *моль-экв* O_3) получают 12 *мг* **X**. При применении 1 *моль-экв* O_3 удается выделить лишь следы **X**. Смесь *трет*-C_4H_9OK (из 0,3 *г* K), 50 *мл* C_6H_6 и 0,59 *г* **X** кипятят 8 час., перемешивают 12 час. при 20°. Получают неочищ. β-кетоэфир, выход 0,538 *г*, т. пл. 150—154° (разл.), 0,1 *г* которого кипятят 1 час с 20 *мл* *n*-цимола в атмосфере N_2. Хроматографированием продукта р-ции на флорексе (вымывают C_6H_6) выделяют ди-*n,n'*-изопропилдифенил (**XII**) и 70 *мг* *dl*-3-этилендиокси-13-*изо*-Δ^5-андростенона-17, т. пл. 161—162,5° (из петр. эф.). 75 *мг* **XI** циклизуют как **X**, хроматографированием продукта р-ции на флоризиле выделяют *dl*-3-этилендиокси-16-карбометокси-Δ^5-андростенон-17 (**XIII**), выход 36 *мг*, т. пл. 164—167° (разл.; из эф. и петр. эф.). Р-р 0,34 *г* неочищ. **XIII** в 100 *мл* *n*-цимола кипятят 2 часа в атмосфере N_2, продукт хроматографируют на флоризиле. Смесью C_6H_6-петр. эфир (1 : 1) вымывают **XII** (0,268 *г*), т. пл. 157—159° (из ацетона-петр. эф.), а смесью C_6H_6 + 2—5% эфира — *dl*-3-этилендиокси-Δ^5-андростенон-17 (**XIV**), выход 0,152 *г*, т. пл. 167—169° (из CH_3OH, содержащего C_5H_5N). Механизм р-ции декарбометоксилирования **XIII** в кипящем *n*-цимоле не выяснен. 0,116 *г* неочищ. **XIV** восстанавливают $NaBH_4$ (1 *г* добавляют в 2 приема) в водн. CH_3OH (кипячение 6 час.) до этиленкеталя *dl*-**I** (**Ia**), выход 91%, т. пл. 180—181,5° (из CH_3OH-C_5H_5N и метилциклогексана). 26 *мг* неочищ. **XIV** восстанавливают $NaBH_4$ (0,2 *г*), как указано выше, добавляют 10 *мл* ацетона и 0,7 *мл* 12 н. HCl в 2 *мл* воды, смесь выдерживают 40 час. при 20° и продукт р-ции хроматографируют на флоризиле. Смесями C_6H_6-эфир (9 : 1 — 1 : 1) вымывают 16 *мг* *dl*-**I**, т. пл. 167,5—169° (из метилциклогексана). 86 *мг* **Ia** обрабатывают *l*-ментоксиацетилхлоридом и C_5H_5N (20°, 12 час.), неэтерифицированную фракцию (выделяют хроматографией), выдерживают 2 дня при 20° с *l*-ментоксиуксусным ангидридом и C_5H_5N. Хроматографирование на флоризиле и Al_2O_3 и кристаллизацией из CH_3OH выделяют *d*-3-этилендиокси-17-*l*-ментоксиацетокси-Δ^5-андростен (**XV**), т. пл. 159—160° (из CH_3OH), $[\alpha]^{28}D$ —62 ± 1° (*c* 3,8), и в-во с т. пл. 159—160° (возможно *ll*-диастереоизомер). Омыление **XV** (нагревание 2 часа с метанольным р-ром KOH в атмосфере N_2) приводит к 3-этиленкеталю природного *d*-**I**, т. пл. 184,5—186° (из водн. ацетона). 0,288 *г* **V** восстанавливают $LiAlH_4$ (0,08 *г*) в эфире (20°, 12 час.), продукт восстановления кипятят 1,5 часа со смесью 15 *мл* ацетона, 0,1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ и 4 каплями воды, продукт хроматографируют на флоризиле. Смесями эфир-C_6H_6 (1 : 4 — 1 : 1) вымывают *dl*-нор-*D*-гомотестостерон (68 *мг*), т. пл. 172—173° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$]; ацетат (**XVI**), т. пл. 182—183° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$]; пропионат, т. пл. 149,5—150,5° [из (*изо*-$C_3H_7)_2O$]. Для выяснения условий окисления α-фурфурилиденкетонов проведены следующие опыты: к суспензии 4 *г* *транс*-2-фурфурилидендекалона-1 (**XVII**) в 160 *мл* CH_3OH добавляют 8 *мл* 8%-ного NaOH и 8 *мл*

30%-ной H_2O_2, смесь перемешивают 4 дня при 20° (через 26 час. добавляют еще 140 *мл* CH_3OH, 20 *мл* 40%-ного NaOH и 20 *мл* 30%-ной H_2O_2). Выделяют 0,532 *г* XVII и кислую фракцию, из которой хроматографированием на флорексе получают 0,824 *г* β-(2-карбоксициклогексил)-пропионовой к-ты, т. пл. 140—142°. В аналогичных условиях (окисление 24 часа) *транс*-9-метил-2-фурфурилидендекалон-1 (0,61 *г*) переходит в *транс*-β-(2-карбокси-2-метилциклогексил)-пропионовую к-ту, выход 0,198 *г*, т. пл. 181—183°. Приведены данные об УФ-спектрах *dl*-I, II, IV, VI—IX, XVI и об ИК-спектрах III — VI и XVI. [α]*D* определены в $CHCl_3$.

Л. Бергельсон

36333. **Сравнительное изучение солей желчных кислот. 9. Выделение и химические свойства гиохолевой кислоты.** Хаслвуд (Comparative studies of «bile salts». 9. The isolation and chemistry of hyocholic acid. Haslewood G. A. D.), Biochem. J., 1956, 62, № 4, 637—645 (англ.)

Изучение гиохолевой к-ты (I), выделенной из желчи свиньи, показало, что I является 3α, 6α 7(α?)-триоксихолановой к-той. 50 *г* солей желчных к-т (II) кипятили с KOH в воде и $(CH_2OH)_2$ (13 час.) и подкисляли HCl (к-той) (20°, 3 дня); получено 5 *г* смеси I и гиодеоксихолевой к-ты (III), т. пл. 185—188°. Из маточного р-ра после этерификации смесью CH_3OH-C_2H_5OH (1 : 10) и 2%-ной H_2SO_4 (20°, 16 час.) получено 32 *г* этиловых эфиров к-т (IV). Обработка 40 *г* II водно-спирт. KOH в автоклаве и последующая этерификация привели к 28 *г* IV, после хроматографирования которых (8,7 *г*) на Al_2O_3 выделены этиловый эфир 3α-окси-6-кетоаллохолановой к-ты (V) и этиловый эфир III (IIIa), т. пл. 111—114° (из эф.-петр. эф.), омыленный в III, т. пл. 197—198°, [α]*D* +6,9±0,5°. 18,7 *г* IV кипятили с реактивом Т Жирара в спирте и CH_3COOH (1 час), подщелачивали до pH 7 и разделяли на кетонную и некетонную фракции. Из первой выделено 0,48 *г* V, т. пл. 137,5—138,5° (из водн. сп.). 7—11 *г* IV хроматографировали на Al_2O_3 и продукт омыляли, выделено 1,7 *г* I, т. пл. ~190°, этерификацией которой получено 1,7 *г* этилового эфира I (Ia). Последний ацетилируют смесью 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 10 *мл* CH_3COOH и 0,1 *мл* 8,5 н. $HClO_4$ при 120° в триацетат Ia (Iб), выход 1,5 *г*, и диацетат Ia, т. пл. ~90°. Кипячением Iб с водноспирт. KOH (35 мин.) получают I, т. пл. 188—189° (из этилацетата), $[\alpha]^{21}D$ +5,5±0,5° (*c* 1,7; сп.). Ia, т. пл. 76—78° (из эф.-петр. эф.). Обработкой Ia смесью $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH с $HClO_4$ или $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (2 часа, 95°) получают Iб, т. пл. 185—187° (из C_6H_6-петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$ +27,8±1° (*c* 1,2; сп.); триацетат метилового эфира I, т. пл. 184—185°, $[\alpha]^{22}D$ +28,5±1° (*c* 1,1; сп.). Ацетилированием 112 *мг* Ia с помощью $(CH_3CO)_2O$ и пиридина (23°, 16 час.) получено, по-видимому, 80 *мг* 3,6-диацетата Ia (Iв), т. пл. 121—123° (из петр. эф.-бзл.). Окисление Iв CrO_3 в CH_3COOH (10 мин.) и обработка реактивом Т Жирара приводят к 81 *мг* этилового эфира диацетата 3α,6α-диокси-7-кетохолановой к-ты (VI), т. пл. 121—123° (из петр. эф.-бзл.), который (0,1 *г*) при кипячении с Zn/Hg в HCl (к-те) (6 час.) и обработке водн. NH_3 дал кислотную (19 *мг*) и нейтр. (59 *мг*) фракции. После этерификации последней путем хроматографирования на бумаге были обнаружены Ia и IIIa и выделено (кристаллизацией) 39 *мг* в-ва с т. пл. 150—157° (из водн. сп.). Гидрированием VI над PtO_2 в CH_3COOH, содержащей следы H_2SO_4, и ацетилированием с помощью $HClO_4$ получают Iб. Омыление V кипячением с водно-спирт. KOH дает 3α,6α-диокси-7-кетохолановую к-ту (VII), т. разл. 211—215° (из петр. эф.-сп.), $[\alpha]^{21}D$ +12,3±1° (*c* 0,8; сп.). 0,2 *г* Iб восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире (35°, 2 часа) в холантетрол-3α,6α,7α,24 (VIII), выход 131 *мг*, т. пл. ~140° (из петр. эф.-эф.), который ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ и $HClO_4$ в CH_3COOH (20°, 10 мин.) в тетраацетат VIII (VIIIa), т. пл. 174—175° (из сп.). Ацетилирование 68 *мг* VIII с $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (23°, 16 час.) дает 70 *мг* 3,6,24-триацетата VIII (VIIIб), т. пл. 114—116° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ +22,5±1° (*c* 0,9; сп.). Окислением VIIIб с CrO_3 в CH_3COOH (20°, 10 мин.) получают триацетат холантриол-3α,6α,24-она-7 (IX), т. пл. 130—131° (из водн. сп.), $[\alpha]^{19}D$ +21,3 ± 1° (*c* 0,75; сп.), из которого не удалось получить семикарбазон. Восстановлением 194 *мг* IX с помощью $LiAlH_4$ и последующим ацетилированием регенерируют 110 *мг* VIIIa. При окислении 0,2 *г* Ia с CrO_3 в CH_3COOH (20°, 3,5 часа) была выделена кислотная фракция (120 *мг*), которая после восстановления по Кижнеру NH_2NH_3OH в спирте (190—200°, 4 часа) дала 25 *мг* тилобилиановой к-ты, т. пл. 255—257° (разл.; из этилацетата). Бромирование этилового эфира ацетата 3α-окси-7-кетохолановой к-ты в CH_3COOH (20°, 16 час.) и кипячение продукта с метанольным KOH (1 час) приводят к в-ву с т. пл. 225° и VII, т. разл. 211→214° (из петр. эф.-этилацетата), метиловый эфир VII, т. пл. 110—115° и 114—117°. Восстановление 0,1 *г* IIIa $LiAlH_4$ в эфире (35°, 1 час) и ацетилирование продукта (30 *мл*, т. пл. ~ 170°) $(CH_3CO)_2O$ и пиридином (25°, 24 часа) приводят к триацетату холантриола-3α,6α,24, т. пл. 129—131° (из петр. эф.-бзл.). Этерификацией 3β,6α-диоксихолановой к-ты получен этиловый эфир, т. пл. 131—134° (из петр. эф.-бзл.). Сообщение 8 см. РЖХимБх, 1957, 12383.

А. Камерницкий

36334. **Синтезы в группе эстрогенных гормонов. X. Производные 6-метокси-2-ацетонафтона и β-(6-метокси-2-нафтоил)-пропионовой кислоты.** Новак, Протива (Synthetische Versuche in der Gruppe der Östrogenen Hormone. X. Über Derivate des 6-methoxy-2-acetonaphthons und der β-(6-Methoxy-2-naphthoyl)-propionsaure. Novak L., Protiva M.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1637—1644 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 44668.

36335. **Дальнейший синтез *d, l*-альдостерона. О составной части коры надпочечной железы и родственных веществах. Сообщение 95.** Лардон, Шиндлер, Рейхштейн (Eine weitere Synthese von d, l-Aldostéron. Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe, 95. Mitteilung. Lardon A., Schindler O., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 3, 666—704 (нем.)

Описано несколько возможных путей синтеза 18—лактона *d, l*-21-О-ацетилкортикостеронкарбоновой-18 к-т - (I), являющегося промежуточным продуктом при синтезе альдостерона. При аллилировании *d, l*,-2-карбэтокси-4β -катилокси-4b-метил-7-этилендиокси- $\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантренона-1 (II) образуется смесь *d, l*-2α-аллил-2β-карбэтокси-4β-катилокси-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантренона-1 (III) и его 2β-аллил-2α-карбэтокси-эпимера (IV). При восстановлении смеси III и IV $NaBH_4$ получается смесь *d, l*-1ξ-окси-2α-оксиметил - 2β-аллил -4β-катилокси-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантрена (V), *d, l*-1ξ-окси-2α-аллил-2β-карбэтокси-4β- катилокси-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантрена (VI) и *d, l*-1ξ-окси-2β-аллил-2α-карбэтокси-4β-катилокси-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантрена (VII), из которой в кристаллич. виде выделен лишь V. При омылении V получается *d, l*-2β-аллил-2α-оксиметил-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантрендиол-1ξ, 4β (VIII). После омыления смеси V, VI и VII из нейтр. фракции получен VIII и 2 → 4 лактон *d, l*-1ξ, 4β-диокси-2α-аллил-4b-метил -7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$ - додекагидрофенантрен-

карбоновой-2 к-ты (IX), при окислении которого образуется 2 → 4-лактон *d*, *l*-1-кето-2α-аллил-4β-окси-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантренкарбоновой-2 к-ты (X). VIII и X можно получить еще и следующим образом. При аллилировании *d*, *l*-4β-окси-4b - метил - 7 - этилендиокси - $\Delta^{8a(9)}$ - додекагидрофенантренона-1 (XI) образуется смесь *d*, *l*-2α-аллил-4β-окси-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантренона-1 (XII) и его 2,2-диаллильного производного (XIIa). При действии на XII CH_2O и K_2CO_3 образуется смесь *d*, *l*-2α-аллил-2β-оксиметил-4β-окси-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантренона-1 (XIII), *d*, *l*-2β-аллил - 2α - оксиметил -4β-окси-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантренона-1 (XIV) и VIII. VIII получается также при восстановлении XIV $LiAlH_4$ или $NaBH_4$. При окислении XIII CrO_3 образуется смесь X и в-во $C_{21}H_{28}O_5$ (XV), представляющее собой по данным ИК-спектра 6-кольцевую систему с OH- и CO- и кетальной группами. При окислении XIV образуется в-во (XVI), изомерное XV. При взаимодействии X с этоксиацетиленом образуется смесь, состоящая из 2 → 4 лактона *d*, *l*-1β-этоксиэтинил-1α, 4β-диокси-2α-аллил-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$ - додекагидрофенантрен-2β - карбоновой к-ты (XVII) и 2 → 4 лактона *d*, *l*-1α-этоксиэтинил-1β, 4β-диокси-2α-аллил-4β-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (XVIII). При гидрировании XVIII с Pd образуется 2 → 4 лактон *d*, *l*-1α-этоксивинил-1β, 4β-диокси-2α-пропил-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$ - додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (XIX), в то время как при гидрировании XVII получается 2 → 4 лактон *d*, *l*-1β-этоксивинил-1α, 4β-диокси-2α-аллил-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$ - додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (XX). Исследована также возможность превращения XIX в 2 → 4 лактон *d*, *l*-1-формилметилен-2α-пропил-2β-окси-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$ -додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (XXI). При омылении XIX разб. H_2SO_4 образуется 2 → 4 лактон *d*, *l*-1α-этоксивинил-1β, 4β-диокси-2α-*н*-пропил-4b-метил - 7 - кето - Δ^{8}-додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (XXII). При гидрировании XXII получается 2 → 4 лактон *d*, *l*-1α-этоксивинил-1β, 4β-диокси-2α-пропил-4b-метил-7-кетопергидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (XXIII), который при гидролизе дает смесь 2 → 4 лактона *d*, *l*-1-формилметилен-2α-пропил-4β-окси - 4b - метил - 7 - кетопергидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (XXIV) и (XXV). При гидроксилировании XVIII OsO_4 получается 2 → 4 лактон *d*, *l*-1α-этоксиэтинил-1β, 4β-диокси-2α-(2′, 3′-диоксипропил)-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$ -додекагидрофенантренкарбоновой - 2β к-ты (XXVI), которая гидрируется с Pd до 2 → 4 лактона *d*, *l*-1α-этоксивинил-1β, 4β-диокси-2α-(2′, 3′-диоксипропил)-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$ - додекагидрофенантренкарбоновой-2 β к-ты (XXVII). При окислении 3-ацетата XXVII образуется 2 → 4 лактон *d*, *l*-1α-этоксивинил-1β, 4β-диокси-2α-(ω-ацетоксиацетонил)-4b-метил-7-этилендиокси- $\Delta^{8a(9)}$ - додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (XXVIII). При действии на XXVIII PBr_3 в C_5H_5N получается 2 → 4 лактон *d*, *l*-формилметилен-2α-(ω-ацетоксиацетонил-)-4β-окси-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$ -додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (XXIX). При гидроксилировании XVII OsO_4 образуется смесь двух изомерных 2 → 4 лактонов *d*, *l*-1β-этоксиэтинил-1α, 4β-диокси - 2α-(2′, 3′-диоксипропил) - 4b - метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$ -додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (XXX), при гидрировании которой получается смесь двух 2 → 4 лактонов *d*, *l*-1β-этоксивинил-1α, 4β-диокси-2α-(2′, 3′-диоксипропил)-4b-метил-7-этилендиокси- $\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (XXXI) и (XXXII), которые получаются также при гидроксилировании OsO_4 XX. При окислении 3′-ацетатов XXXI и XXXII образуется 2 → 4 лактон *d*, *l*-1β-этоксивинил-1α, 4β-диокси-2α-(ω-ацетоксиацетонил)-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$ - додекагидрофенантренкарбоновой - 2β к-ты (XXXIII), при обработке которого PBr_3 в C_5H_5N получается XXIX. Для построения кольца *D* XXIX гидрировали до насыщ. альдегида (XXXIV), при нагревании которого с триэтиламинобензоатом или триэтиламиноацетатом образуется с плохим выходом 18 → 11 лактон *d*, *l*-3-этилендиокси-11β-окси-21-ацетокси-$\Delta^{5,16}$-прегнадиеновой-18 к-ты (XXXV). При гидрировании XXXV образуется 18 → 11 лактон *d*, *l*-3-этилендиокси-11β-окси-21-ацетокси-Δ^{5}-прегненкарбоновой-18 к-ты (XXXVI). Гидролиз XXXVI приводит к I, идентичному с продуктом, полученным путем расщепления альдостерона. Исследована также возможность гидроксилирования X с помощью HOBr вместо OsO_4. При действии N-бромсукцинимида в *трет*-бутаноле на X получается 2 → 4 лактон *d*, *l*-1-кето-2α-(2′-окси-3′-бромпропил)-4β-окси-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантренкарбоновая-2β к-та (XXXVII), при окислении которой получается 2 → 4 лактон *d*, *l*-1-кето-2α-(4-бромацетонил-)-4β-окси-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$ - додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (XXXVIII). При восстановлении XXXVIII Zn образуется 2→4 лактон *d*, *l*-1-кето-2α-ацетонил-4β-окси-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (XXXIX). К р-ру 3,15 *г* XI в 60 *мл* абс. C_6H_6 и 20 *мл* *трет*-бутанола прибавили теплый р-р *трет*-бутилата K (из 0,6 *г* K) в 30 *мл* *трет*-бутанола, затем 15 *мл* $CH_2{=}CHCH_2Cl$ в 15 *мл* C_6H_6, кипятили 15 мин. и получили после хроматографирования 1,41 *г* XI и 1,2 *г* XII, т. пл. 112—114°; 4-бензоат, т. пл. 151—153°; 4-ацетат XII, аморфное в-во. Смесь 1,2 *г* XII (содержащая наибольшее кол-во XIIa), 20 *мл* диоксана, 6 *мл* 38%-ного формалина, 0,6 *г* K_2CO_3 и 17 *мл* воды оставили на 16 час. при 20° и выделили 250 *мг* XIV, т. пл. 199—202°, при хроматографировании маточного р-ра выделено 148 *мг* XIIa, 98—100°, при дальнейшем вымывании смесью C_6H_6-$CHCl_3$, получено еще 315 *мг* XIV, и при вымывании смесью C_6H_6-$CHCl_3$ и $CHCl_3$ выделено 220 *мг* XIII, т. пл. 126—132°, и 75 *мг* VIII, т. пл. 175—180°, из фракции $CHCl_3$ и $CHCl_3$-CH_3OH (5%) получено еще 45 *мг* XIII. Смесь 100 *мг* XIV, 10 *мл* CH_3OH и 60 *мг* $NaBH_4$ кипятили 4 часа и получили 81 *мг* VIII. К кипящему р-ру 80 *мг* $LiAlH_4$ в 6 *мл* абс. эфира прибавили р-р 50 *мг* XIII в 1 *мл* диоксана и получили после хроматографирования 12 *мг* *d*, *l*-1ξ, 4β-диокси-2α-аллил-2β-оксиметил-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$-додекагидрофенантрена (XL), т. пл. 230—232°, VIII и 19 *мг* изомера XL (XLa), т. пл. 153—157°. Смесь 147 *мг* XIV, 1 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* 2%-ного р-ра CrO_3 в CH_3COOH оставили на 90 мин. и получили после хроматографирования 16 *мг* XVI. Смесь 5 *г* II, 100 *мл* абс. ацетона, 35 *мл* $CH_2{=}CHCH_2Cl$, 4,5 *г* K_2CO_3 и 3 *г* сухого KJ перемешивали 3 дня в атмосфере N_2 и получили после хроматографирования 3,4 *г* смеси III и IV, кроме того, выделено 1,06 *г* II. Смесь 1,5 *г* II, 15 *мл* р-ра *трет*-бутилата K (из 0,1 *г* K) в *трет*-бутаноле, 5 *мл* абс. C_6H_6, 1 *мл* $CH_2{=}CHCH_2J$ оставили на 45 мин. и получили после хроматографирования 1,52 *г* смеси III и IV. 3,2 *г* смеси III и IV, 100 *мл* абс. спирта, 2,5 *г* $NaBH_4$ оставили на 3 дня при 20° и получили 680 *мг* V, т. пл. 180—182°, и 2,45 *г* смеси V, VI и VII. Смесь 260 *мг* V, 50 *мг* KOH и 2 *мл* спирта кипятили 2 часа и получили 176 *мг* VIII. 2,45 *г* смеси V, VI и VII, 5 *г* KOH и 150 *мл* спирта нагревали 2 часа и получили из нейтр. фракции 168 *мг* VIII, из щел. фракции при подкислении получено 985 *мг* IX, т. пл, 233—237°, и 220 *мг* соответствующей к-ты (XLI).

Из 1,52 г III и IV, полученной при действии $CH_2{=}CHCH_2J$ на II с последующим восстановлением $NaBH_4$, выделено (после омыления KOH) 280 *мг* **VIII**, 120 *мг* **IX** и 83 *мг* XLI. При восстановлении 685 *мг* смеси **III**, **IV** и **II** в 10 *мл* эфира $LiAlH_4$ получено 195 *мг* **VIII** и 72 *мг* изомера XLa, т. пл. 156—159°; 1ξ-метансульфонат **IX**, т. пл. 217—220°. Смесь 18 *мл* абс. C_5H_5N, 1,2 *г* CrO_3, 550 *мг* **IX** нагревали при 60—65° 6 час в атмосфере N_2 и получили 360 *мг* X, т. пл. 185—189°. Аналогичным образом из 28 *мг* **XIII** получено 2,5 *мг* **X** и 7 *мг* **XV**, т. пл. 158—160°. Смесь 100 *мг* **IX**, 20 *мл* ацетона и 0,3 *мл* конц. HCl кипятили 30 мин. и получили 60 *мг* 2→4 лактона *d*, *l*-1ξ, 4β-диокси-2α-аллил-4b-метил-7-кето-Δ^8-додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты, т. пл. 224,5—225,5°. Таким же образом из 80 *мг* **X** получили 45 *мг* 2→4 лактона *d*, *l*,-1,7-дикето-4β-окси-2α-аллил-4b-метил-Δ^8-додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты, т. пл. 198—200°. К р-ру C_2H_5MgBr (из 780 *мг* Mg) прибавляют 7,5 *мл* $CH{\equiv}COC_2H_5$ в 50 *мл* абс. C_6H_6, перемешивают 1 час, прибавляют р-р 5,3 *г* **X** в 50 *мл* абс. C_6H_6, перемешивают 4 часа при 20° и получают после обработки и хроматографирования 4,51 *г* **XVIII**, т. пл. 149—152°, и 610 *мг* **XVII**, т. пл. 180—182°. К р-ру C_6H_5Li (из 7,4 *г* Li) прибавляют р-р 60 *мл* $CH{\equiv}COC_2H_5$ в 200 *мл* смеси C_6H_6-эфир (1 : 1), перемешивают 1 час при 0°, прикапывают р-р 18,8 *г* **X** в 490 *мл* абс. C_6H_6, перемешивают 2 часа при 0° и 2 часа при 20°, получают после хроматографирования 16,16 *г* **XVIII**, 2,93 *г* дифенила и 2,045 *г* **XVII**. Р-р 99 *мг* **XVIII** в смеси 2 *мл* абс. спирта и 0,5 *мл* C_5H_5N гидрируют в присутствии 60 *мг* 2%-ного $Pd/CaCO_3$ и получают 75 *мг* **XIX**, т. пл. 120—122°.

Аналогично из 540 *мг* **XVII** получено 480 *мг* **XX**, т. пл. 197—200°. Смесь 899 *мг* **XVIII**, 2,7 *мл* C_5H_5N, 103 *мл* абс. эфира и 585 *мг* OsO_4 оставляют на 2 часа при 20° и получают после обычной обработки и хроматографирования 168 *мг* **XXVI**, т. пл. 149—152°. При гидрировании 72 *мг* **XXVI** аналогично **XVIII** получают 68 *мг* **XXVII**, т. пл. 174—176°; 3-ацетат, т. пл. 162—165°. Окислением 3-ацетата **XXVII** с помощью CrO_3 в C_5H_5N при 20° получают 8,5 *мг* **XXVIII**, т. пл. 150—152°. При проведении вышеописанных превращений **XVIII** в **XXVIII** без выделения промежуточных продуктов из 3,5 *г* **XVIII** получено 1929 *мг* **XXVIII**. Смесь 3,646 *г* **XVIII**, 11 *мл* C_5H_5N, 415 *мл* абс. эфира 2,37 *г* OsO_4 оставили при 20° на 2 часа. После обычной обработки получают 539 *мг* 2→4 лактона *d*, *l*-1α-карбэтоксиметил-1β, 4β-диокси-2α (2′, 3′-диоксипропил-)-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$ - додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты (**XLII**), т. пл. 187—189°; 3′-ацетат XLII, т. пл. 138—141°; 2′, 3′-диацетат **XLII**, т. пл. 183—186°. При окислении 31 *мг* 3-ацетата **XLII** CrO_3 в C_5H_5N выделено 3 *мг* 2→4 лактона *d*, *l*-1α-карбэтоксиметил-1β, 4β-диокси-2α-(ω-ацетоксиацетонил-)-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$ -додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты, т.пл. 139—142°. При гидроксилировании 456 *мг* **XVII** в условиях, описанных для получения **XXVI**, получено 394 *мг* **XXX**, т. пл. 222,5—224°. При гидрировании 227 *мг* **XXX** получено 178 *мг* **XXXI**, т. пл. 225—230°, и 17 *мг* **XXXII**, т. пл. 145—150°; 3-ацетат **XXXI**, т. пл. 181—187°. Гидроксилирование 890 *мг* **XX** с OsO_4 дало 245 *мг* **XXXI**, т. пл. 232—236°, и 176 *мг* **XXXII**, т. пл. 140° и 185—190°; 3′-ацетат **XXXI**, т. пл. 191—193°; 3′-ацетат **XXXII**, т. пл. 195—199°. Окислением 120 *мг* 3′-ацетата **XXXI** в C_5H_5N с CrO_3 получают 46 *мг* **XXXIII**, т. пл. 192—196°, аналогично из 165 *мг* 3′-ацетата **XXXII** получают 71 *мг* **XXXIII**. Смесь 120 *мг* **XXXIII** и 5 *мл* свежеприготовленного р-ра PBr_3 (из 0,14 *мл* PBr_3, 0,476 *мл* абс. C_5H_5N и 19,4 *мл* CH_2Cl_2) оставляют на 4 часа при 0°, затем при 0° прибавляют суспензию 3 *г* $NaHCO_3$ в 10 *мл* воды, экстрагируют смесью $CHCl_3$-эфир и после обработки получают 55 *мг* **XXIX**, т. пл. 218—222°. Аналогично из 150 *мг* **XXVIII** получается 43 *мг* **XXIX**. Смесь 96 *мг* **XXVIII**, 1,5 *мл* диоксана, 0,25 *мл* воды, 0,2 *мл* 2 н. H_2SO_4 оставляют на 21 час при 25° и после ацетилирования получают 26 *мг* 2→4 лактона *d*, *l*-1α-этоксивинил-1β, 4β-диокси-2α-(ω-ацетоксиацетонил-)-4b-метил-7-кето-Δ^8 - додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты, т. пл. 256—259°, кроме того, хроматографированием на силикагеле получено 11 *мг* в-ва $C_{25}H_{32}O_8$, т. пл. 153—155° и 181—183°. Р-р 200 *мг* **XXIX** в смеси 8,5 *мл* α-пирролидона и 8,5 *мл* тетрагидрофурана гидрируют в присутствии 100 *мг* 10%-ного Pd/C и получают 222 *мг* **XXXIV**, который растворяют в смеси 11 *мл* ксилола, 0,22 *мл* триэтиламина и 0,11 *мл* CH_3COOH и кипятят 7 час. В атмосфере N_2, полученный после обработки продукт (163 *мг*) ацетилируют и хроматографируют на силикагеле. С помощью бумажной хроматографии, дробной кристаллизации и повторной хроматографии на SiO_2 получено 3 *мг* **XXXV**, т. пл. 159—161°. Р-р 2,91 *мг* **XXXV** в 2 *мл* спирта гидрируют с 8,9 *мг* 2%-ного $Pd/CaCO_3$ и получают 2,18 *г* **XXXVI**, т. пл. 222—226°. Смесь 2,83 *мг* **XXXVI**, 0,5 *мл* CH_3COOH и 0,5 *мл* воды нагревают 45 мин. при 100°, полученный продукт ацетилируют и получают 0,65 *мг* **I**, т, пл. 235—240°. Гидролизом 2,4 *г* **XIX** аналогично **XXVIII** получают 720 *мг* **XIX** и 503 *мг* **XXII**, т. пл. 160—164°, кроме того, выделено 110 *мг* в-ва $C_{23}H_{30-32}O_6$, т. пл. 196—199° и 70 *мг* в-ва $C_{21}H_{28-30}O_6$, т. пл. 175—178°. Гидрированием 640 *мг* **XXII** получают 534 *мг* **XXIII**, т. пл. 158—160°. Смесь 200 *мг* **XXIII**, 3 *мл* диоксана, 0,5 *мл* воды и 0,4 *мл* 2 н. H_2SO_4 кипятят 2 часа и после хроматографирования получают 22 *мг* **XXIV**, т. пл. 171—174°, из фракции эфир-C_6H_6 выделено 48 *мг* **XXV**, т. пл. 186—191°. Из 430 *мг* **XIX** аналогично получению **XXIX** получено 423 *мг* **XXI**, т. пл. 162—165°, и выделено 60 *мг* в-ва $C_{23}H_{30}O_5$, т. пл. 161—171°. Смесь 60 *мг* **XXI**, 2 *мл* $HCO_2C_2H_5$, 0,5 *мл* абс. спирта и 20 *мг* NH_4Cl перемешивают при 20° 6 дней и получают после хроматографирования 48 *мг* 2→4 лактона *d*, *l*-1-(2′, 2′-диэтоксиэтилиден)-2α-пропил-4β-окси-4b-метил-7-этилендиокси-$\Delta^{8a(9)}$ - додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты, т. пл. 92—95°. К р-ру 400 *мг* **X** в 85 *мл* *трет*-бутанола прибавляют р-р 220 *мг* N-бромсукцинимида в 15 *мл* *трет*-бутанола и затем смесь 200 *мг* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, 0,8 *мл* воды и 0,5 *мл* CH_3COOH и оставляют на 4 часа при 20° и после обработки получают 147 *мг* **XXXVII**, т. пл. 165—168°, хроматографированием на SiO_2 получено и выделено 43 *мг* **X**. К смеси 250 *мг* **X**, 45 *мл* CH_3COOH, 0,6 *мл* воды и 270 *мг* CH_3COOAg прибавляют при 20° в течение 30 мин. 177 *мг* J_2, перемешивают 4 часа при 20° и получают после обработки и хроматографирования 42 *мг* 2→4 лактона *d*, *l*-1-кето-2α-(2′-окси-3′-йодпропил-)-4β-окси-4b-метил-7-этилендиокси-1, 2, 3, 4, 4aα, 4bβ, 5, 6, 7, 8, 10, 10aβ-додекагидрофенантренкарбоновой-2β к-ты, т. пл. 132—136°, и выделено 79 *мг* в-ва $C_{21}H_{28}O_7$, т. пл. 226—230°. Окислением 59 *мг* **XXXVII** с помощью CrO_3 в CH_3COOH получают 10 *мг* **XXXVIII**, т. пл. 214—216°. К р-ру 26 *мг* **XXXVIII** в 3 *мл* CH_3COOH прибавили

смесь 0,5 *г* 2 н. HCl, Zn-пыль и 0,3 *мл* CH_3COOH, перемешивали 90 мин. и после обработки и хроматографирования получили 12 *мг* **XXXIX**, т. пл. 211—213°. Приведены данные ИК- и УФ-спектров полученных веществ. Сообщение 94 см. РЖХим, 1958, 8116.

С. Ананченко

36336. Получение [16-H³]-прогестерона. Перлман (The preparation of [16-H³] progesterone. Pearlman W. H.), Biochem. J., 1957, 66, № 1, 17—19 (англ.)

Описан сравнительно простой и недорогой путь синтеза [16-H³]-прогестерона (I), обладающего высокой активностью. Р-р 503 *г* ацетата $\Delta^{5,16}$-3β-оксипрегнадиенона-20 в 80 *мл* циклогексана гидрировали смесью трития и H_2 (100 *мкюри* трития) в присутствии 500 *мг* 10%-ного Pd/C и получили 244 *мг* ацетата [16,17,H_2^3]-3β-окси-Δ^5-прегненона-20 (II), т. пл. 150—151°, $[\alpha]^{22}D$ +13,4±0,8° (*c* 5,01), уд. активности 507,5 *μкюри/мг* или 20,6 *мкюри/мл моль*. Смесь 226 *мг* **II**, 15 *мл* CH_3OH, 5 вес.% KOH и 20 об.% воды кипятили 3 часа и получили 105 *мг* (53%) [16-H³]-3β-окси-Δ^5-прегненона-20 (**III**), т. пл. 181—183°, уд. активность 26,9 *μкюри/мг* или 8,48 *мкюри/мл моль*. После окисления 104 *мг* **III** по Оппенауеру получили 57 *мг* (55%) **I**, т. пл. 128—129°, $[\alpha]^{23}D$ +184±6° (*c* 0,5), уд. активность 28,8 *мкюри/мг* или 9,06 *мкюри/мл моль*. С. Ананченко

36337. Стероидные сапогенины. XXXV. Гентрогенин (ботогенин) и корреллогенин, новые сапогенины из *Dioscorea spiculiflora*. Уоленс, Серота, Уолл (Steroidal sapogenins. XXXV. Gentrogenin (botogenin) and correllogenin, new sapogenins from *Dioscorea spiculiflora*. Walens Henry A., Serota Samuel, Wall Monroe E.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 2, 182—185 (англ.)

При исследовании клубней *Dioscorea spiculiflora* были выделены два 12-кетосапогенина — гентрогенин (**I**) и корреллогенин (**II**). Из них **I** был описан ранее (Marker R. E., Loppez' J., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2397) как ботогенин, однако константы как сапогенинов, так и их производных не совпали. Строение **I** и **II** доказано следующим путем: **I** при восстановлении по Кижнеру дал диосгенин (**III**), а ацетат **I** (**Ia**) при гидрировании и окислении дал гекогенин (**IV**). С другой стороны, **II** и ацетат **II** (**IIa**) при подобной обработке дали ямогенин (**V**) и сисалагенин (**VI**). Таким образом, **I** является Δ^5-20α,22a,25D-спиростенол-3β-оном-12, а **II** является Δ^5-20α,22a,25L-спиростенол-3β-оном-12, что подтверждается ИК-спектрами **I** и **II**. Расщеплением боковой цепи **I** получен ацетат $\Delta^{5,16}$-прегнадиенол-3β-диона-12,20 (**VII**), гидрированный в ацетат Δ^5-прегненол-3β-диона-12,20 (**VIII**). Более полным гидрированием **I** и последующим окислением получен ацетат аллопрегнанол-3β-диона-12,20 (**IX**), а аналогичная обработка $\Delta^{5,16}$-прегнандиенол-3β-диона-12,20 (**X**) привела к аллопрегнантриону-3,12,20 (**XI**) 21,9 *кг* клубней *D. spiculiflora* (40% влажности) экстрагируют *изо*-C_3H_7OH и из экстракта обычным путем выделяют сапогенины, 1 *кг* которых при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ дает 470 *г* ацетатов сапогенинов, кото-

I R = R″ = H, R′ = O, R‴ = CH_3, Δ^5; **II** R = R‴ = H, R′ = O, R″ = CH_3, Δ^5; **III** R = R″ = H, R′ = H_2, R‴ = CH_3, Δ^5; **IV** R = R″ = H, R′ = O, R‴ = CH_3; **V** R = R‴ = H, R′ = H_2, R″ = CH_3, Δ^5; **VI** R = R‴ = H, R′ = O, R″ = CH_3

рые обрабатывают реактивом Т Жирара в спирте и CH_3COOH (0,5 часа, 80°). Из кетонной фракции после хроматографирования на флоризиле выделяют 45 *г* смеси **Ia** и **IIa**; из некетонной фракции выделяют 293 *г* смеси **III** и **V**. Кристаллизацией смеси **Ia** и **IIa** из этилацетата выделен **Ia**, т. пл. 227°, $[\alpha]D$ —56°, а из маточного р-ра при хроматографировании на флоризиле выделен **IIa**, т. пл. 213—214° (из этилацетата), $[\alpha]D$ —60°. Кипячение **Ia** с метанольным KOH дает **I**, т. пл. 215—216° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —57°; аналогично **IIa** дает **II**, т. пл. 209—211°, $[\alpha]D$ —69°. Восстановление 0,1 *г* **I** по Кижнеру приводит к 80 *мг* **III**, т. пл. 198—200° (из ацетона). Гидрированием 0,3 *г* **Ia** на PtO_2 в эфире и CH_3COOH (3 *атм*) получают 0,3 *г* 3-ацетата рокогенина, т. пл. 215°, который при окислении CrO_3 в водн. CH_3COOH (25°, 1 час) дал 0,16 *г* ацетата **IV**, т. пл. 245—247° (из CH_3OH). При восстановлении **II** по Кижнеру получен **V**, т. пл. 187—189°, а гидрирование **IIa** и окисление CrO_3 привели к ацетату **VI**, т. пл. 214—216°, $[\alpha]D$ —12°. Кипячение с $(CH_3CO)_2O$ и $C_5H_5N \cdot HCl$ (5 час.) превратило 8 *г* **Ia** в псевдогентрогенин, который после окисления, обработки KOH в *трет*-C_4H_9OH, ацетилирования и хроматографирования на флоризиле дал 2,3 *г* **VII**, т. пл. 173—175° (из эф.), $[\alpha]D$ +57°. Последний омылен KOH в *трет*-C_4H_9OH в **X**, т. пл. 198—202° (из этилацетата), $[\alpha]D$ +67,4°. Гидрирование 0,2 *г* **VII** с $PdS/BaSO_4$ в спирте (3 *атм*, 16 час.) дает **VIII**, т. пл. 222—223° (из CH_3OH),]α]D+90,4°, гидрирование же 0,1 *г* **VII** в эфире CH_3COOH с PtO_2 (3 *атм*, 16 час.) приводит после окисления CrO_3 в пиридине к 30 *мг* **IX**, т. пл. 190—192° (из эф.-CH_2Cl_2). Аналогично **X** дает **XI**, т. пл. 210—212° (из этилацетата). В статье приведены данные ИК-спектра для **Ia**, **IIa**, **VI**, **VII**, **VIII** и УФ-спектра **VII**. Все $[\alpha]D$ измерены в $CHCl_3$ при 25°. Сообщение XXXIV см. РЖХим, 1957, 60684.

А. Камерницкий

36338. Некоторые метиловые эфиры диосгенина. Пил (Some methyl ethers of diosgenin. Peal W. J.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3801—3802 (англ.)

Из диосгенина (**I**) получен метиловый эфир (**II**) и метиловый 3,5-циклоэфир (**III**). Взаимодействием 3 *г* **I** и 3 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в сухом C_5H_5N получают тозилат **I** (**IV**), т. пл. 155,5—156,5° (разл.; из ацетона) или 158,5—159,5° (разл.) в зависимости от скорости нагревания, $[\alpha]^{25}D$ —94,0° (*c* 1,0). Р-р 2 *г* **IV** в 200 *мл* CH_3OH кипятят 2 часа, получают **II**, выход 1,6 *г*, т. пл. 180—182° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —119° (*c* 0,5). К р-ру 1 *г* **I** в 30 *мл* сухого C_6H_6 прибавляют 0,25 *г* эмульгированного металлич. K, затем 4 *мл* CH_3J, кипятят смесь 4 часа, добавляют 1 *мл* CH_3OH и получают **II**, выход 0,75 *г*, т. пл. 180—182° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —114° (*c* 1,2). Р-р 3 *г* **IV** в 300 *мл* CH_3OH, содержащем 3 *г* безводн. CH_3COOK, кипятят 6 час., получают **III**, т. пл. 88—89° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —35° (*c* 0,6). Из 0,26 *г* **III** и 0,4 *мл* конц. HCl в р-ре 10 *мл* CH_3COOH получают хлорид **I**, выход 0,21 *г*, т. пл. 213—216° (из CH_3OH-этилацетата, $[\alpha]^{25}D$ —109° (*c* 0,5). Смесь 0,18 *г* **III** и 1 *г* $(CH_3COO)_2Zn$ в 10 *мл* CH_3COOH кипятят 5 час., получают ацетат **I**, выход 0,18 *г*, т. пл. 195—198° (из CH_3OH-этилацетата). Р-р 0,46 *г* **III** в 50 *мл* диоксана, 20 *мл* воды и 1 *мл* 2 н. H_2SO_4 оставляют на 12 час., выделяют **I**, выход 0,27 *г*, т. пл. 206—209° (из CH_3OH-этилацетата).

Г. Александрова

36339. Некоторые стероидные $\Delta^{1,4}$-диендионы-3,11 и $\Delta^{1,4,6}$-триендионы-3,11. Керк, Пател, Петров (Some steroidal 1:4-diene-3:11-diones and 1:4:6-triene-3:11-diones. Kirk D. N., Patel D. K., Petrow V.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1046—1054 (англ.)

Для изучения диенонфенольной перегруппировки $\Delta^{1,4}$-25D-спиростадиендион-3,11 (**I**) и $\Delta^{1,4,16}$-прегнатриентрион-3,11,20 (**II**) синтезированы, исходя из ацетата 11α, 23ξ-дибромгекогенина (**III**). Полученный из **III** 23 ξ-бром-11β, 12β-эпокси-5α, 25D-спиростанол-3β при обработке HBr (к-та) в водн. диоксане (16 час.,

20°), а затем CrO_3 в водн. CH_3COOH (7 час., 20°) дал 12α, 23ξ-дибром-5α, 25D-спиростандион-3,11 (**IV**), т. пл. 209° (из сп.), $[\alpha]^{27}D - 69°$ (*c* 0,52). Восстановление **IV** Zn и CH_3COOH в C_6H_6 (30 мин., 30°) привело к 23ξ-бром-5α, 25D-спиростандиону-3,11 (**V**), т. пл. 232—234°, $[\alpha]^{24}D - 19°$ (*c* 0,41). При кипячении **IV** с Zn и CH_3COONa в CH_3COOH (1,5 часа) образуется 5α, 25D-спиростандион-3,11 (**VI**), т. пл. 237—239° (из водн. сп.), $[\alpha]^{24}D - 19°$ (*c* 0, 57). Бромирование **VI** в CH_3COOH приводит к 2α, 23ξ-дибром-5α, 25*D*-спиростандиону-3,11 (**VII**), т. пл. 214—216° (из CH_2Cl_2), $[\alpha]^{25}D - 22°$ (*c* 0,448). Аналогично, **V** в тех же условиях дал **VII**, а **IV** дал 2α, 12α, 23ξ-трибром-5α, 25 D-спиростандион-3,11 (**VIII**), т. пл. 204—208° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), $[\alpha]^{23}D - 71°$ (*c* 0,602). При бромировании **VI** избытком Br_2 в CH_3COOH (30 мин.) и обработке HBr (к-та) (12 час., 20°) или бромировании **V** также избытком Br_2 в CH_3COOH (12 час., 20°) получен 2α,4α, 23ξ-трибром-5α, 25D-спиростандион-3,11 (**IX**), т. пл. 202—205° (из CH_2Cl_2 - CH_3OH), $[\alpha]^{22}D - 21°$ (*c* 0,592). Бромирование **IV** еще бо́льшим кол-вом Br_2 в CH_3COOH (12 час., 20°) привело к 2α, 4α, 12α, 23ξ-тетрабром-5α, 25-D-спиростандиону-3,11 (**X**), т. пл. 197—202° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), $[\alpha]^{25}D - 70°$ (*c* 0,364). Кипячение с коллидином (1 час, N_2) превратило **VII** в 23ξ-бром-Δ^1-5α, 25D-спиростендион-3,11 (**XI**), т. пл. 226—227° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), $[\alpha]^{25}D + 7°$ (*c* 0,64). Нагреванием **VII** с 2,4-динитрофенилгидразином и CH_3COONa в CH_3COOH и $CHCl_3$ (60°, 30 мин., N_2) получают 3-(2,4-динитрофенилгидразон)-**XI**, т. пл. 255—258° (из $CHCl_3$-этилацетата). Дегидробромирование **VIII** нагреванием с $NH_2NHCONH_2 \cdot HCl$ и CH_3COONa в CH_3COOH (100°,1 час., N_2) с последующей обработкой *n*-HOC_6H_4CHO и CH_3COONa в CH_3COOH дает 12α, 23ξ-дибром-Δ^1-5α, 25D-спиростандион-3,11 (**XII**), т. пл. 225° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), $[\alpha]^{24}D - 57°$ (*c* 0,856). Нагревание **VIII** с 2,4-динитрофенилгидразином и CH_3COONa в CH_3COOH и $CHCl_3$ (60°, 30 мин., N_2) приводит к 3-(2,4-динитрофенилгидразону) **XII**, т. пл. 245—247° (из $CHCl_3$-этилацетата). Обработка Zn и CH_3COOH в C_6H_6 (20°, 30 мин.) превратила **XII** в **XI**. При кипячении **IX** с коллидином (1,5 часа, N_2) с последующей очисткой продукта на Al_2O_3 образуется 23 ξ-бром-$\Delta^{1,4}$-5α, 25 D-спиростадиендион-3,11 (**XIII**), т. пл. 216° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), $[\alpha]^{25}D + 30°$ (*c* 0,439); 3-(2,4-динитрофенилгидразон) **XIII**, т. пл. 257—260° (разл.). При кипячении **IX** с NaJ в безводн. ацетоне (21 час, N_2) и хроматографировании на Al_2O_3 получают 28 ξ-бром-Δ^4-5α, 25 D-спиростендион-3,11 (**XIV**), т. пл. 216—219°. Аналогичная обработка 9,15 *г* **X** (24 часа), восстановление продукта Zn и CH_3COOH в C_6H_6 (30 мин., 20°) и хроматографирование на Al_2O_3 приводят к 2,35 *г* **VI** и **XIV**, т. пл. 217—219° (из сп.), $[\alpha]^{26}D + 65°$ (*c* 0,742). Бромированием **XIV** в эфире и CH_3COOH (0—5°, 30 мин.) получают 2,6,23 ξ-трибром-Δ^4-25D-спиростендион-3,11, т. пл. 209—210° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), $[\alpha]^{24}D + 8°$ (*c* 0,522), который при кипячении с коллидином (75 мин., N_2) дает 23 ξ-бром-$\Delta^{1,4,6}$-25D-спиростатриендион-3,11, т. пл. 200—204° (из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]^{24}D + 51°$ (*c* 0,24). Нагреванием **XIII** с NaJ в CH_3COOH (100°, 30 час., N_2) получен **I**, т. пл. 240—243° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), $[\alpha]^{15}D + 36°$ (*c* 0,926). Кипячение $\Delta^{1,4}$-холестадиенона-3 с Zn и CH_3COONa в CH_3COOH и хроматографирование на Al_2O_3 привели к углеводороду с т. пл. 190—196° (из петр. эф.). Действие $(CH_2OH)_2$ и эфирата BF_3 (72 часа, 20°), а затем $(CH_3CO)_2O$ и пиридина (20°, 12 час.) превратило 3-ацетат 5α-прегнанол-3β-диона-12,20 (**XV**) в 12-этиленкеталь **XV**, т. пл. 159—162° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D + 99°$ (*c* 0,624), который при восстановлении $NaBH_4$ в CH_3OH с NaOH (20°, 60 час.) дал 12-этиленкеталь 5α-прегнандиол-3β, 20 ξ-она-12 (**XVI**), т. пл. 198—200°, $[\alpha]^{25}D + 40°$ (*c* 1,060). Нагреванием **XVI** с CH_3COOH (100°, 1 час) получен 5α-прегнандиол-3β, 20ξ-он-12 (**XVII**), т. пл. 230—233°, $[\alpha]^{25}D + 91°$ (*c* 0,701), ацетилированный с помощью $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (20°, 12 час.) в 3-ацетат **XVII** (**XVIII**) т. пл. 198—201° (из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]^{22}D + 71°$ (*c* 0,485), и 3,20-диацетат **XVII**, т. пл. 135—138° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{26}D + 96°$ (*c* 0,576). **XVIII** бромировался в CH_3COOH (30°, 40 мин.) в 3-ацетат 11α-бром-5α-прегнандиол-3β, 20ξ-она-12 (**XIX**), т. пл. 164—167° (из этилацетата), $[\alpha]^{22}D + 12°$ (*c* 0,412). Обработка водн. $NaHCO_3$ и $NaBH_4$ (2 часа) превратила **XIX**, в 11β, 12β-эпокси-5α-прегнандиол-3β, 20ξ, т. пл. 218—221° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{24}D + 34°$ (*c* 0,645), который с HBr-(к-та) в диоксане (20°, 12 час.) образовал 12α-бром-5α-прегнантриол-3β, 11β, 20ξ (**XX**), т. пл. 210—211° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{26}D + 29°$ (*c* 0,448; сп.), диацетат **XX**, т. пл. 216—218° (из CH_2Cl_2-CH_3OH), $[\alpha]^{23}D + 54°$ (*c* 0,664). Окисление **XX** CrO_3 в водн. CH_3COOH и CH_2Cl_2 (25°, 4 час.) привело к 12α-бром-5α-прегнантриону-3,11,20, т. пл. 178—180° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{25}D + 2°$ (*c* 0,889). Последний восстанавливался Zn и CH_3COOH в C_6H_6 (1 час) в 5α-прегнантрион-3,11,20 (**XXI**), т. пл. 216—218°, $[\alpha]^{23}D + 133°$ (*c* 0,748). Наконец, бромирование **XXI** в CH_3COOH (20°, 20 час.), кипячение с коллидином (1,5 часа, N_2) и хроматографирование на Al_2O_3 привели к **II**, т. пл. 237—241° (из ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]^{25}D + 23°$ (*c* 0,644); 3,20-*бис*-(2,4-динитрофенилгидразон) **II**, т. пл. 190°. **Выходы полученных соединений не указываются. Все $[\alpha]D$, кроме отмеченных, определены в $CHCl_3$. Приведены УФ-спектральные характеристики всех полученных Δ^1-, Δ^4-, $\Delta^{1,4}$- и $\Delta^{1,4,6}$-соединений.**

А. Камерницкий

36340. Гликозиды и агликоны. Сообщение 178. Доказательство строения стероидного скелета уабагенина. Тамм, Волп, Баумгартнер (Glykoside und Aglykone, 178. Mitteilung. Beweis des Steringerüstes von Ouabagenin. Tamm Ch., Volpp G., Baumgartner G.), Experientia, 1957, **13**, № 5, 185—187 (нем.; рез. англ.)

Окислением 1,19-ацетонида 3,11-диацетата уабагенина (I) озоном или $KMnO_4$ и последующей обработкой CH_2N_2 получен аморфный метиловый эфир, который после омыления KOH, метилирования посредством CH_2N_2, окисления комплексом CrO_3-пиридин и хроматографирования на Al_2O_3 дал метиловый эфир 5β, 14β, 19-триокси-3,11-ди-кето-Δ^1-этиеновой к-ты (II), т. пл. 201—203°, $[\alpha]D$ +144° (CH_3OH). Под влиянием метанольного р-ра KOH (20°, 15 мин.) **II** переходит в 3,14β-диокси-11-кето-$\Delta^{1,3,5(10)}$-эстратриенкарбоновую-17β к-ту (**III**), т. пл. 211—229°, $[\alpha]D$ +240° (CH_3OH); метиловый эфир **III** (**IV**), т. пл. 250—252°, $[\alpha]D$ +277° (хлф.). Длительной обработкой последнего с помощью CH_2N_2 или $(CH_3)_2SO_4$ получено 3-метоксипроизводное **IV**, т. пл. 179—187°, $[\alpha]D$ +271° (хлф.), которое переведено в 11-этилентиокеталь, а затем восстановлено над скелетным Ni в метиловый эфир 3-метокси-$\Delta^{1,3,5(10)}$-14β-оксиэстратриенкарбоновой-17β к-ты (**V**), т. пл. 152—155°, $[\alpha]D$ +97° (хлф.). Дегидратация **V** посредством $SOCl_2$ в пиридине привела к метиловому эфиру 3-метокси-$\Delta^{1,3,5(10),13}$-экстратетраенкарбоновой-17β к-ты, т. пл. 167—168,5°, $[\alpha]D$ +151° (хлф.), который гидрированием над $PdO/BaSO_4$ в CH_3COOH превращен в известную 3-метокси-$\Delta^{1,3,5(10)}$-эстратриенкарбоновую-17β к-ту, т. пл. 167—168°, $[\alpha]D$ +99° (хлф.); метиловый эфир, т. пл. 166—167°, $[\alpha]D$ +104° (хлф.). Сообщение 177 см. РЖХим, 1958, 28932.

Г. Сегаль

36341. Гликозиды и агликоны. Сообщение 179. Гликозиды семян *Strophanthus Tholloni* Franch. Сообщение 2. Вейсс, Шиндлер, Рейхштейн

(Glykoside und Aglykone, 179. Mitteilung. (Die Glykoside der Samen von *Strophanthus Tholloni* Franch. 2. Mitteilung. Weiss E., Schindler O., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 4, 980—1015 (нем.)

Из семян *Strophanthus Tholloni* Franch выделены после ферментации 16 гликозидов и хроматографированием на бумаге показано присутствие еще двух, обозначенных как гликозиды R и S. Из 500 *г* семян по ранее описанному способу (Reichstein T. и др., Helv. chim. acta, 1951, 34, 1821) смесью $CHCl_3$-спирт (2 : 1) извлечена фракция А, выход 2,12%, а смесью $CHCl_3$-спирт (3 : 2) — фракция Б, выход 0,84%. Обе фракции подвергнуты хроматографированию на кизельгуре с последующим разделением промежуточных фракций с помощью кристаллизации, хроматографирования на Al_2O_3 или ацетилирования. Таким образом, смесью C_6H_6-*н*-бутанол (4 : 1), (2 : 1), (1 : 1) и влажным *н*-бутанолом вымывают (последовательно) сарментозид Е (I), выход 0,07%, т. пл. 265—268° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{24}D$ —37,3 ± 3° (*c* 0,808; 80%-ный CH_3OH); аморфный бипиндозид (**II**), выход 0,024%; аморфный акарбэтозид (**III**), выход 0,24%; аморфное в-во R, выход 0,024%; сарментозид А (**IV**), выход 0,56%, т. пл. 236—240° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{26}D$ —33 ± 4° (*c* 0,463; 80%-ный CH_3OH); аморфный метиловый эфир сарментозид А к-ты (**V**), выход 0,01%; сарментозид D (**VI**), выход 0,032%, т. пл. 297—303° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{24}D$ —45,6 ± 3° (*c* 0,651; 95%-ный диоксан); аморфный толлодиолидозид (**VII**), выход 0,006%; локундьозид (**VIII**), выход 0,036%, т. пл. 268—274° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —11 ± 2° (*c* 1,071; 80%-ный CH_3OH); аморфное в-во S, выход 0,008%; толлэтозид (**IX**), выход 0,07%; т. пл. 166—170° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ +6,1 ± 2° (*c* 0,996; 80%-ный CH_3OH); толлозид (**X**), выход 0,2%, т. пл. 259—265° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —16,1 ± 2° (*c* 0,917; 80%-ный CH_3OH); аморфное в-во Q (**XI**), выход 0,024%; ценкозид (**XII**), выход 0,021%, т. пл. 256—262° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —29,9 ± 2° (*c* 0,96; 80%-ный CH_3OH); аморфное в-во (**XIII**), выход 0,03%; уабаин (**XIV**), выход 0,01%, т. пл. 185—188° (из CH_3OH); в-во α (**XV**), выход 0,21%; Сасоль **XV** обугливается при 280—300°, $[\alpha]^{23}D$ —35,7 ± 5° (*c* 0,35; 50%-ный сп.). Ацетилированием получены: триацетат **I** (**XVI**), т. пл. 307—310° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{24}D$ —25,7 ± 2° (*c* 1,009; хлф.); ацетат **II** (**XVII**), т. пл. 158—162° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{24}D$ —36,4 ± 2° (*c* 0,922; хлф.); ацетат **III** (**XVIII**), т. пл. 245—248° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{23}D$ —24,3 ± 2° (*c* 1,056; хлф.); ацетат альдегидосарментозида А (**XIX**) (ранее известный как ацетат **IV**, т. пл. 166—167° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —42,9 ± 2° (*c* 1,073; хлф.); тетраацетат циклополуацеталя **IV** (**XX**) (ранее известный как ацетат сарментозида С), т. пл. 253—257° или двойная т. пл. 184—186° и 249—251° (из CH_3OH-эф.); тетраацетат **V** (**XXI**), т. пл. 285—289° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{23}D$ —26,8 ± 2° (*c* 1,058; хлф.); ацетат **VI** (**XXII**), т. пл. 210—215° и 287—293° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{22}D$ —43,5 ± 2° (*c* 1; хлф.); ацетат **VII** (**XXIII**), т. пл. 321—326° (разл.; из ацетона-эф.), $[\alpha]^{22}D$ —16,9 ± 3° (*c* 0,586; хлф.); ацетат **VIII** (**XXIV**), т. пл. 171—175° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{24}D$ —21,8 ± 2° (*c* 1,13; хлф.); тетраацетат **IX** (**XXV**), т. пл. 158—161° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —17,4 ± 2° (*c* 0,967; хлф.); ацетат в-ва Т, т. пл. 257—260° (из CH_3OH-эф.); тетраацетат циклополуацеталя **X** (**XXVI**), т. пл. 176—182° (испр., из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ ±10,4 ± 2° (*c* 0,933; хлф.); тетраацетат альдегидотоллозида (**XXVII**), т. пл. 179—184° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —31,5 ± 2° (*c* 0,866; хлф.); ацетат **XI** (**XXVIII**), т. пл. 178—182° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{22}D$ —17,7 ± 2° (*c* 0,996; хлф.); гексаацетат **XIV** (**XXIX**), т. пл. 299—303° (испр., из CH_3OH-эф.); гептаацетат ангидроуабаина, т. пл. 254—260° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{26}D$ —70,03 ± 3° (*c* 1,065; хлф.); гексаацетат ангидроуабаина (**XXX**), т. пл. 262—267° (испр., из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{25}D$ —76 ± 3° (*c* 1,007; хлф.). Ацетилирование **XV** привело к **XXIX**. Сильным дигиталисоподобным действием при испытании на кошках обладают **II, IV, VIII, X** и **XIV** (летальные дозы, соответственно 0,1031 ± 0,0042, 0,0967 ± ± 0,0037; 0,1074 ± 0,044; 0,1027 ± 0,0061; 0,122 ± ± 0,005 *мг/кг* живого веса). Слабым физиологич. действием обладают **VI** (2,963 ± 0,0456 *мг/кг*) и **XII**; неактивны **I, III, IX** и **XV**. Описано поведение полученных в-в по отношению к 84%-ной и конц. H_2SO_4. Приведены данные об УФ-спектрах **IV, VIII — X, XII**, ацетата **XIII, XV, XVI — XXVIII**; кривые УФ-спектров **X, XII, XXVI** и **XXVII**; кривые ИК-спектров **XVI, XXIX** и **XXX**. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 32608.

Г. Сегаль

36342. Структура конессина. Хейуэрт, МакКенна (Structure of conessine. Haworth R. D., McKenna J.), Chemistry and Industry, 1957, № 46, 1510 (англ.)

На основании обсуждения литературных данных о строении конессина (I) авторы подтверждают ранее высказанное ими мнение о наличии в I $\Delta^{5,6}$ (см. РЖХим, 1957, 30781).

Т. Платонова

36343. Алкалоиды *Solanum*. II. Соладулцидин. Тужон, Кишш (Solanum-Alkaloide, II. Soladulcidin. Tuzson P., Kiss Z.), Acta chim. Acad. sci. hung. 1957, **12**, № 1, 31—34 (нем.; рез. русск., англ.)

Из растения *Solanum dulcamara* выделен новый алкалоид соладулцидин $C_{27}H_{45}O_3N$ (I), и небольшое кол-во стероидного сапогенина. При обычной экстракции растения 0,5%-ной HNO_3 получен неочищ. глюкоалкалоид, который после кипячения (3 часа) с 1 н. HCl в 50%-ном водн. спирте дал хлоргидрат **I. I**, т. пл. 208—209° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —30° (*c* 0,5; C_5H_5N). В сахарной части гидролизата хроматографией на бумаге обнаружены глюкоза, галактоза, ксилоза. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 29040.

Т. Платонова

36344. К вопросу получения суммы алкалоидов. Киселев В. В., УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 9, 33—36 (рез. узб.)

При насыщении $(NH_4)_2SO_4$ водн. экстракта клубнелуковиц безвременника великолепного совместно с белками осаждаются и алкалоиды. В маточном р-ре после отделения осадка остается 10—15% от общего кол-ва колхамина (I), а колхицин (**II**) отсутствует. Белковую массу обрабатывают изопропиловым спиртом при ~ 20°. После упарки спирт. экстракта и фракционирования остатка получают **II** из нейтр. фракции, а **I** — из фракции оснований.

В. Киселев

36345. Строение триходесмина. Юнусов С. Ю., Плеханова Н. В., УзССР Фанлар акад. докладлари. Докл. АН УзССР, 1957, № 6, 19—22 (рез. узб.)

Продолжено изучение строения триходесмина (I) (Меньшиков Г. П., Рубинштейн М. М., Ber., 1935, 68, 2039). После омыления I HCl-к-той получена триходесминовая к-та $C_{10}H_{16}O_5$ (**II**), выделенная ранее при каталитич. восстановлении I (Меньшиков Г. П., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1936, № 6, 969). При действии $SOCl_2$ на **I** получен сульфоэфир **I** $C_{18}H_{25}O_7SN$ (**III**), т. пл. 151—152° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 170°, $[\alpha]D$ +11,8°. Каталитич. восстановление **III** и последующее омыление привели к ретронеканолу (**IV**) и **II**. Образование **III** возможно, если 2 OH расположены рядом

или через один С и находятся в кислой части I. Следовательно, I представляет собой диэфир ретронецина (V) и дикарбоновой диоксикислоты (VI), разрушающейся при щел. гидролизе. При окислении II CrO_3 в сернокислом р-ре получено более 2 *экв* CH_3COOH и ацетон. При каталитич. гидрировании I происходит восстановление двойной связи и гидрогенолиз первичной OH-группы V; образуется эфир IV и VI, который в результате внутримолекулярной переэтерификации распадается на IV и II, содержащую γ-лактонную группу. В результате после гидрирования получается соль II и IV с т. пл. 184°. Предложены ф-лы I и II. Авторы предполагают, что при действии щелочей II расщепляется на молочную к-ту и α-изопропилацетоуксусную к-ту, последняя расщепляется далее до метилизобутилкетона. Т. Платонова

36346. Превращение иохимбина в β-иохимбин и 3-эпи-β-иохимбин. Годтфредсен, Вангедаль (Conversion of yohimbine into β-yohimbine and 3-*epi*-β-yohimbine. Godtfredsen W. O., Vangedal S.), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 6, 1013—1016 (англ.)

Иохимбин (I) через 4 стадии превращен в β-иохимбин (II). Эпимеризация II по $C_{(3)}$ приводит к 3-*эпи*-II. Из I известным методом (Barger, Field, J. Chem. Soc., 1923, 123, 1038) получен апоиохимбин, который при кипячении с CH_3ONa в CH_3OH присоединяет CH_3OH по двойной связи $C_{(16)}—C_{(17)}$, образуя 16-карбометокси-17-метокси-(—)-иохимбан (III), т. пл. 215,5° (из C_6H_6), $[\alpha]^{20}D$ —54,5° (*c* 1; пиридин). 2,0 *г* III растирают в ступке с несколькими *мл* 48%-ной HBr, полученную пасту кипятят с 20 *мл* 48%-ной HBr (1 час), упаривают, этерифицируют CH_2N_2, получают 1,3 *г* II·2CH_3OH, т. пл. 236—237° (из CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ —42° (*c* 1; пиридин), идентичного с образцом природного β-иохимбина·2CH_3OH. К 1,36 *г* II·2CH_3OH 50 *мл* триэтиламина в 25 *мл* безводн. CH_2Cl_2 прибавляют р-р 0,5 *мл* *трет*-бутилгипохлорита в 5 *мл* CCl_4 (—25°, за 10 мин.), после 15 мин. выдержки промывают водой и сушат, выделяют 1,025 *г* хлоргидрата 3-дегидро-β-иохимбина·0,5 CH_3OH (IV), т. пл. 268—269° (из CH_3OH). 1,6 *г* IV в 40 *мл* 50%-ной CH_3COOH встряхивают с 0,8 *г* Zn-пыли (4 часа, 20°), получают 0,68 *г* 3-*эпи*-II, т. пл. 203—204° (из абс. сп., сублимирован), $[\alpha]^{25}D$ —83° (*c* 1; пиридин), и 0,66 *г* II·2CH_3OH. Е. Тарасевич

36347. Алкалоиды *Alstonia*. VII. Строение альстонидина. Боз, Элдерфилд, Шенкер (*Alstonia* alkaloids. VII. The sturucture of alstonidine. Boaz Harold, Elderfield Robert C., Schenker Erhard), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 8, 510—512 (англ.)

УФ- и ИК-спектры алкалоида альстонидина (I) показывают наличие NCH_3-, CCH_3- и OH-групп, группировки —C(COOR)=C(OC)—, а также водородной связи между гидроксилом и $N_{(4)}$. Близость УФ-спектров I и $N_{(1)}$-метилгармана (II) указывает на нахождение

CH_3-группы у $N_{(1)}$. Превращение I в соли вызывает, по-видимому, перемещение водородной связи от $N_{(4)}$ к гетероциклич. O-атому. Титрованием I в 66%-ном $HCON(CH_3)_2$ получено значение pK_a 5,95. При щел. гидролизе I (150 *мг* в 7,5 *мл* спирта и 7,5 *мл* 1 н. NaOH; кипячение 5 час., 15 час. при ~20°) образуется альстонидиновая к-та $C_{21}H_{23}N_2O_4 \cdot 3H_2O$ (III), выход 82 *мг*, т. пл. 238—240° (разл.; из CH_3OH-этилацетата), а при ацетилировании I [50 *мг* в 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 5 *мл* пиридина, 3 дня при ~20°] — ацетилальстонидин $C_{24}H_{26}N_2O_5 \cdot 3H_2O$, т. пл. 92—96° (из водн. ацетона). Метилирование III (30 *мг* в 5 *мл* CH_3OH, избыток эфирного р-ра CH_2N_2, 30 мин. при 0°) вновь приводит к I, выход 29 *мг*. На основании полученных результатов предложена ф-ла I. Приведены кривые УФ-спектров I, II и гармана и ИК-спектра I. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 19343. Л. Нейман

36348. Получение лактона 3-дегидрорезерпиновой кислоты и его превращение в лактон резерпиновой кислоты. Фаркас, Лаваньино, Рапала (Preparation of 3-dehydroreserpic acid lactone and its conversion to reserpic acid lactone. Farkas Eugene, Lavagnino Edward R., Rapala Richard T.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1261—1263 (англ.)

Дегидрированием лактона изорезерпиновой к-ты (I) с помощью $(CH_3COO)_2Hg$ и последующим восстановлением $NaBH_4$ лактона 3-дегидрорезерпиновой к-ты (II) получен лактон резерпиновой к-ты (III). Обсуждается стереохимия р-ции восстановления. 0,5 *г* I (или III), 0,5 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ и 30 *мл* 10%-ной CH_3COOH нагревают при 95° 14 час. в токе азота, затем пропускают H_2S, флавиановой к-той осаждают флавианат II, выход 0,41 *г*, т. пл. 220—223° (разл.); флавианат III, т. пл. 230—232° (разл.; из CH_3OH). 0,1 *г* $NaBH_4$ прибавляют к 0,125 *г* неочищ. хлоргидрата II (получен аналогично флавианату II, выход 70%) в 15 *мл* CH_3OH, оставляют на 1 час, выход III 0,034 *г*, т. пл. 285—288° (из ацетона). Из 0,125 *г* неочищ. хлоргидрата II при подщелачивании NH_4OH выделяют 0,014 *г* III. Приведен УФ-спектр флавианата II. Е. Цветков

36349. Ибогаин и воакангин. Першрон, Ле-Ир, Гутарель, Жано (Ibogaïne et voacangine. Percheron François, Le Hir Alain, Goutarel Robert, Janot Maurice-Marie), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 14, 1141—1143 (франц.)

Воакангин восстанавливается $LiAlH_4$ в воакангол, т. пл. 203°, $[\alpha]D$ +38° (хлф.), теряющий при нагревании > 203° молекулу CH_2O, превращаясь в ибогаин; эти превращения подтверждают положение $COOCH_3$-группы при третичном атоме C, находящемся в α-положении к индольному циклу. Предложена схема биогенезиса алкалоидов группы ибогаина. Д. Витковский

36350. Получение некоторых производных хинолинкарбоновой-4 кислоты окислением хинных алкалоидов и родственных соединений трехокисью хрома. I. Получение хининовой кислоты. Баркович, Гашпарец, Моврин II. Получение 6-этоксихинолинкарбоновой-4 и 6-изоамилоксихинолинкарбоновой-4 кислот. Баркович, Моврин (O dobivanje nekih derivata kinolinkarbonskih kiselina-4 oksidacijom kinaalkaloida i srodnih spojeva s krom (VI)-oksidom I. Dobivanje kininske kiseline. Barković Dragutin, Gašparec Zvonimir, Movrin Marija II. Dobivanje 6-etoksikinolinkarbonske i 6-izoamiloksikinolinkarbonske kiseline-4. Barković Dragutin, Movrin Marija), Acta pharmac. jugosl., 1957, 7, № 1, 3—11, № 3, 119—127 (сербо-хорв.; рез. нем., англ.)

I. При окислении хинина или хинидина смесью CrO_3 и H_2SO_4 в присутствии MnSO4 удается свести к минимуму разложение исходных алкалоидов и довести выход хининовой к-ты (I) до ~90%. К р-ру 0,25 моля хинина, хинидина или их сульфатов и 20 *г* $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ в смеси 0,1 *л* конц. H_2SO_4 и 0,7 *л* воды добавляют (30 мин., 75°) 100 *г* CrO_3 в 0,2 *л* воды, размешивают 2,5 часа, повышая т-ру до 85°, приливают 0,5 *л* 25%-ного NH_3, кипятят, р-р подкисляют CH_3COOH до pH 4—5, оставляют на 12—24 часа при 0—5° и отделяют I.

II. При окислении этилгидрокупреина описанным ранее способом (см. сообщение I) получается с 87%-ным выходом оптохиновая к-та (**II**), т. пл. 292—293°; если CrO_3 добавлять к окисляемому р-ру 1—1,5 часа при 60—65°, затем нагревать смесь при 85°, после чего оставить ее на 6 час. при 5—10°, выделяется с 94,5%-ным выходом бихромат **II**, легко разлагаемый р-ром NH_3 при 70—80°; этим путем изоамилгидрокупреин окислен в эйкупиновую к-ту, выход 86,7%, т. пл. 229—230°, бихромат которой выделен с 96%-ным выходом. Д. Витковский

36351. О поведении какотелина и бруцинхинона по отношению к *п*-тиокрезолу. Сообщение I. Галло (Sul comportamento della cacotelina e del brucinchinone con il p-tiocresolo. Nota I. Gallo Nicola), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 2, 126—130 (итал.)

При взаимодействии какотелина с *n*-тиокрезолом (**I**) в мол. соотношении 1 : 4 (кипящий спирт, 30 мин.) получается хингидрон $C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot C_{21}H_{23}O_7N_3 \cdot 3H_2O$ (**II**), красно-фиолетовые кристаллы, т. разл. 310°, при 60° (12 час.) теряет 1,5 молекулы H_2O. В аналогичных условиях перхлорат бруцинхинона (**III**) и **I** дают полутиокеталь $C_{21}H_{20}O_4N_2 \cdot CH_3C_6H_4SH \cdot HClO_4 \cdot H_2O$ (**IV**), розовые кристаллы, т. пл. 209° (разл.). Образование индиго при р-ции **II** в разб. HCl и **IV** в спирте и CH_3COOH с дегидроиндиго в C_6H_6 подтверждает строение **II** и **IV**. При нагревании в спирте **III** с хлоргидратом *n*-фенилендиамина образуется хингидрон $C_6H_4(NH_2)_2\text{-}n \cdot C_{21}H_{20}O_4N_2 \cdot HClO_4 \cdot HCl \cdot H_2O \cdot C_2H_5OH$, синие кристаллы; хлороплатинат $C_6H_4(NH_2)_2\text{-}n \cdot C_{21}H_{20}O_4N_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot HClO_4 \cdot H_2O$, синие кристаллы. В этих условиях **IV** не образует соответствующего хингидрона. Т-ры плавления определялись в блоке Кофлера. С. Завьялов

36352. К вопросу взаимодействия кетона с азотсодержащими основаниями. IV. Ацетилирование кетеном алкалоидов анабазиса. Светкин Ю. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2570—2572

При пропускании кетена (I) через анабазин (II) при 70° или его р-р в водн. 90%-ном ацетоне при 40° или через р-р в ацетоне в присутствии CH_3COOH при 85° получен N-ацетил-II (выход 42, 92 и 96% соответственно); хлоргидрат, т. пл. 199—200° (из ацетона); пикрат, т. пл. 182—183° (из сп.). При ацетилировании II в присутствии воды образуется уксуснокислая соль II, т. кип. 105—110°/2 *мм*. При действии I на лупинин (III) выделен О-ацетиллупинин (IV), т. кип. 131—132°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4900, d^{20} 1,0307, MR_D 58,88, плохо растворим в воде; хлоргидрат, т. пл. 200—201°. Предложен метод выделения II и III из суммы алкалоидов анабазиса. В смесь 5 *г* III, 30 *мл* ацетона и 0,2 *г* лед. CH_3COOH 20 мин. пропускали I (расход ацетона для получения I 120 *мл*). После разгонки в вакууме получен IV, выход 89%. **IV** получен также из I и уксуснокислой соли III, т. пл. 201—202° (из сп.). Сообщение III см. РЖХим, 1958, 17887. Т. Платонова

36353. Уретаны тропина и фенилметилпиразолона. Мизани, Кинг (Urethanes of tropine and phenylmethylpyrazolone. Misani Fernanda, King John A.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1267 (англ.)

С целью изучения новых холинергич. в-в синтезированы диметилуретаны тропина (I) и 1-фенил-3-метил-5-пиразолона (II). При омылении атропина спирт. р-ром едкого кали получен тропин (III). Смесь равных по весу кол-в III и хлорангидрида диметилкарбаминовой к-ты (IV) быстро нагревают до 150—160°, выделяют обычным способом I, выход 38—46%, т. кип. 105—120°/1 *мм*; пикрат I, т. пл. 210—212° (из сп.); йодметилат, т. пл. 250—252° (из метанола-эф.); бромметилат, т. пл. 280—283° (из метанола-эф.); хлорбензилат не был получен в чистом виде ввиду гигроскопичности; бромбензилат, т. пл. 250—252° (из сп.-эф.). Смесь равных по весу кол-в сухой калиевой соли 1-фенил-3-метил-5-пиразолона и **IV** нагревают (15 мин., 100°), получают **II**, выход 45—55%, т. кип. 167—172°/2—3 *мм*. **II** не дает пикрата, йодметилата и хлорбензилата. К. Дюмаев

36354. Роль стереохимических представлений при осуществлении синтезов алкалоидов. Фодор (Térkémiai meggondolások szerepe az alkaloidok szintézisében. Fodor Gábor), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1956, 7, № 3-4, 467—479 (венг.)

Обзор. Библ. 49 назв. В. Ш.

36355. Абсолютные конфигурации нецинов. Леонард (Absolute configurations of the necines. Leonard N. J.), Chemistry and Industry, 1957, № 44, 1455—1456 (англ.)

Сходство соединений хинолизидинового и пирролизидинового ряда позволяет судить об абс. конфигурации последних по сходству величин изменения мол. вращения каждой пары сравниваемых соединений обоих рядов. Так, пара (—)-лупинин (I) — (+)-изолупинин имеет Δ $[M_D]$ +90° и соответственно у изоретронеканола (II) — трахелантамидина (III) Δ $[M_D]$ +88°. Этим методом установлены абс. конфигурации нецинов (перечисляются в-во, положение CH_2OH у C_1 и H у C_8): **II**, 1α, 8β; **III**, 1α, 8β; линделофидин, 1β, 8α; лабурнин, 1α, 8α. Н. Корецкая

36356. Аконитовые алкалоиды. Сообщение VIII. Об образовании α,β-ненасыщенных кетонов при окислительном распаде аконитина. Шнейдер, Таузенд (Aconitum Alkaloide. VIII. Mitteilung. Über die Bildung von α,β-ungesättigten Ketonen beim oxydativen Abbau von Aconitin. Schneider Woldemar, Tausend Herbert), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 19, 512 (нем.)

Аконитин (I) при окислении $KMnO_4$ дает оксонитин и оксоаконитин (II). При этом из 20 *г* I получено 10,5 *г* неочищ. продуктов. Найдено, что при очистке этих продуктов II отщепляет 1 моль CH_3OH и переходит в десметанолоксоаконитин (III), т. пл. 258—260°. Аналогичное в-во получено ранее при действии на II р-ром HCl в CH_3OH (РЖХим, 1955, 29057). III содержит группу α,β-ненасыщ. кетона (α,β-НК) в 6-членном кольце (1686 $см^{-1}$), $NCOCH_3$ (1653 $см^{-1}$), образовавшуюся при окислении NCH_2CH_3-группы. Восстановление III $LiAlH_4$ приводит к некристаллич. десметанолаконину (IV), в котором восстановлены группы $NCOCH_3$ и =CCOC. При окислении 3 *г* I CrO_3 в смеси ацетон — CH_3COOH получено 1,2 *г* десметанолакотинона $C_{33}H_{41}O_{10}N$ (V), т. пл. 214—220°. V содержит группу α,β-НК. Следовательно, CrO_3 селективно окисляет одну из трех вторичных OH-групп I в CO-группу; $KMnO_4$ окисляет также NCH_2CH_3 в $NCOCH_3$. Из превращения II в III и IV в V следует, что I содержит окисляемую вторичную OH-группу в 6-членном кольце в 3 положении к OCH_3-группе, т. е. I является монометиловым эфиром 1,3-диола, поэто-

му в III и V предположено наличие кольца циклогексен-(1)-она. При восстановлении V $LiAlH_4$ получен IV. На основе ф-лы ликоктонина (РЖХим, 1956, 67713) для III и V предложено указанное строение. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 8122.

Т. Платонова

36357. **Алкалоиды** *Piptanthus nanus*. **Выделение изопиптантина. Проскурнина Н. Ф.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3160—3162

Из *Piptanthus nanus* выделен новый алкалоид — изопиптантин $C_{14}H_{24}N_2$ (I), изомерный ранее выделенному из *P. nanus* пиптантину (Коновалова Р. А. и др., Ж. общ. химии, 1951, **21**, **773**). При действии CH_2O на I, очевидно, происходит замыкание нового цикла и образование в-ва $C_{15}H_{24}N_2$ (II), имеющего дегидроспартеиновое ядро. Возможно, что I является стереоизомером двух ранее выделенных из *P. nanus* алкалоидов (см. ссылку); **I**, выход 0,006% от веса сухого растения, т. пл. 216—218° (из сп.); нитрат, т. пл. 221—223° (из воды); йодгидрат, т. пл. 304—306°; пикрат, т. пл. 162—165°; N-метилизопиптантин (III), т. пл. 116—118° (из ацетона); йодгидрат III, т. пл. 249—252° (из сп.); II, т. пл. 166—168° (из ацетона).

Т. Платонова

36358. **Вопросы строения производных котарнина. IV. Строение продуктов конденсации котарнина с ацетоном. Беке Дэнэш, Харшани Кальман,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2767—2773

Доказано, что котарнин (I) с ацетоном образует 1-гидрокотарнилацетон (II) и 1,3-ди-(1-гидрокотарнил)-ацетон (III), которые имеют циклич. строение. 20 *г* I, 60 *мл* ацетона, 1 *мл* насыщ. водн. р-ра Na_2CO_3 встряхивают 1 час и оставляют на 36 час. при $\sim$**20°**, выделяют 19,8 *г* **II**, т. пл. 83° (из петр. эф.). 1,39 *г* **II** смешивают с 4 *г* $NaHSO_3$ в 10 *мл* воды, выделяют 1,85 *г* продукта присоединения II и $NaHSO_3$ (IV), т. пл. 120—122 (из сп.). 1,9 *г* **IV** в 10 *мл* воды смешивают с р-ром 0,5 *г* KCN в 5 *мл* воды, выдерживают 2 часа, выделяют 1,27 *г* 1-циангидрокотарнина, т. пл. 89°. Р-р 4,74 *г* I в 20 *мл* C_5H_5N и 1,46 *г* ацетондикарбоновой к-ты выдерживают 1 час при $\sim$20 выделяют 3,17 *г* III, т. пл. 162°. К р-ру 2,7 *г* II в 15 *мл* спирта прибавляют 0,05 *г* Na_2CO_3 и 2,27 *г* I, через 12 час. выделяют 3,6 *г* **III**. К р-ру 2,48 *г* **II** в 20 *мл* лед. CH_3COOH при $\sim$20 прибавляют по каплям р-р 0,52 *мл* Br_2 в 5 *мл* CH_3COOH, выдерживают 3 часа, получают 1-(5-бромгидрокотарнил)-ацетон (V), выделяют 3,47 *г* бромгидрата (**VI**), т. пл. 162—163° (из сп.); V, т. пл. 123—126° (из ацетона). 2,22 *г* 5-бромкотарнина, 10 *мл* ацетона и 0,3 *мл* насыщ. водн. р-ра Na_2CO_3 выдерживают 2 дня при $\sim$20°, выделяют 2,26 *г* VI. К р-ру 2,48 *г* III в 200 *мл* CH_3COOH прибавляют по каплям 0,52 *мл* Br_2 в лед. CH_3COOH, через 1 час выделяют 5,32 *г* 1,3-ди-1-(5-бромгидрокотарнил)-ацетона, т. пл. 137° (из бутанола). Р-р 1,24 *г* **II**, 7,5 *мл* C_6H_6 и 2,05 *г* CH_3J кипятят 1 час, выделяют 1,75 *г* йодметилата II, т. пл. 145—147°. Смешивают 1,24 *г* II с 5 *мл* воды и 0,9 *мл* CH_3J; **затем** прибавляют р-р 0,2 *г* NaOH в 1 *мл* воды и 0,5 *мл* CH_3J, кипятят 1 час, выделяют 1,6 *г* йодметилата N-метилкотарнилиденацетона, т. пл. 203—204° (из CH_3OH). 1,24 *г* **III**, 20 *мл* C_6H_6 и 0,75 *мл* CH_3J оставляют на 2 часа при $\sim$**20°**, выделяют 2 *г* дийодметилата 1,3-ди-(1-гидрокотарнил)-ацетона, т. пл. 228° (из сп.), 1,24 *г* **III**, 11 *мл* воды, 0,75 *мл* CH_3J, 0,2 *г* NaOH кипятят 1 час, выделяют 1,83 *г* дийодметилата N,N′-диметилдикотарнилиденацетона, т. пл. 260°. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 21605.

В. Шибнев

36359. **Нитрование N-метил-15-аза-дес-N-морфинана. Харасава** (**Harasawa Kenji**), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 7, 794—795 (японск.; рез. англ.)

N-метил-15-аза-дес-N-морфинан (I) дает два продукта нитрования, один из которых является 3-нитро-I (II). Строение II доказывают восстановлением и превращением образовавшегося 3-амино-N-I (III) в 3-окси-I (IV). К р-ру 0,5 *г* I в 1 *мл* CH_3COOH при 10° добавляют 2,4 *мл* дымящей HNO_3 в 1,4 *мл* CH_3COOH и оставляют на 24 часа. После нейтр-ции NH_4OH продукт р-ции экстрагируют CH_2Cl_2 и обрабатывают пикриновой к-той в эфире. Выделяют 0,35 *г* пикрата II, т. пл. 216° (из сп., этилацетата), и 150 *мг* изомерного в-ва с т. пл. 226°. Восстанавливают 550 *мг* хлоргидрата II над Pd/C (из 4 *мл* $PdCl_2$ и 20 *мг* C) в 30 *мл* воды, 10 *мл* спирта при повышенной т-ре и давлении. После подщелачивания получают 370 *мг* основания **III**, из 250 *мг* которого получают 50 *мг* **IV**.

Н. Швецов

36360. **Получение некоторых 6-метилированных дигидродезоксиморфинов. Чадха, Рапопорт** (The preparation of some 6-methylated dihydrodesoxymorphines. Chadha Mohindra S., Rapoport Henry), J. Amer. Chem. Soc., 79, № 21, 5730—5734 (англ.)

Синтезированы обладающие значительной аналгетич. активностью 6-метилдигидродезоксиморфин (I), 6-метилендигидродезоксиморфин (II) и 6-метил-7-оксидигидродезоксиморфин (III). Р-цией дигидрокодеинона (IV) с $(C_6H_5)_3P{=}CH_2$ (V) получен 6-метилендигидродезоксикодеин (VI), каталитич. гидрирование которого приводит к 6-метилдигидродезоксикодеину (VII). Деметилированием VI и VII превращены в II и I соответственно. Попытка получить I действием CH_3Li на *n*-толуолсульфонилкодеин (VIII) привела к раскрытию оксидного кольца и образованию *n*-толуолсульфонильного эфира енола $\Delta^{5,7}$-тебаинона (IX), строение которого подтверждено гидрированием до эфира енола Δ^5-дигидротебаинона (X), последний при гидролизе дал дигидротебаинон (XI). Нахождение двойных связей в **IX** установлено по УФ-спектру. С целью доказательства строения **VI** действием OsO_4 превращен в 6-оксиметилдигидрокодеин (XII), давший при расщеплении HJO_4 **IV** и HCOH. Синтез **III** осуществлен следующим образом: р-цией 6-метил-Δ^6-дезоксикодеина (XIII) (Small L. F., Rapoport H., J. Organ. Chem., 1947, **12**, 284) с OsO_4 получен 6-метил-7-оксидигидокодеин (XIV), переведенный ацетилированием в 6-метил-7-ацетоксидигидрокодеин (XV), дегидратация последнего приводит к смеси 6-метилен-7-ацетоксидигидродезоксикодеина (XVI), 6-метилен-7-оксидигидродезоксикодеина (XVII) и 6-метил-7-кето-Δ^5-дигидродезоксикодеина (XVIII). Взаимные превращения **XVI** и **XVII** достигаются щел. гидролизом и ацетилированием соответственно. Гидрированием **XVI** переведен в 6-метил-7-ацетоксидигидродезоксикодеин (XIX), гидролизующийся до соответствующего 7-оксисоединения (XX). Деметилированием **XX** получен **III**, а окислением **XX** по Оппенауеру получен **XVIII**. Таким образом, **XVIII** образуется (как и при дегидратации XV) в результате β-элиминирования не способного к существованию 6-метил-7-кетодигидродезоксикодеина. 4,5 *г* **VIII** в 30 *мл* тетрагидрофурана (ТГФ) и 28 *мл* 0,37 *М* эфирного р-ра CH_3Li (полученного из CH_3Cl и малого кол-ва CH_3J) выдерживают 12 час. при 0° в атмосфере N_2, прибавляют 100 *мл* ледяной воды и выделяют **IX**, выход 3,2 *г*, т. пл. 208—210° (из бзл.),

$[\alpha]^{21}D$ +18° (*c* 0,96; хлф.). При аналогичной р-ции VIII с C_4H_9Li (2 часа при 0°, 12 час. при ~20° и 6 час. кипячения) выход **IX** составляет 50%. 0,2 *г* **IX** в 10 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют с 1 каплей конц. HCl и 10 *мг* PtO_2 (4 часа), выделяют **X**, выход 0,16 *г*, т. пл. 222—224° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21}D$ —69° (*c* 0,85; хлф.). Кипячением 0,1 *г* **X** в 10 *мл* спирта с р-ром 0,3 *г* KOH в 1 *мл* воды 6 час. получен **XI**, выход 64 *мг*. 26,7 *г* **IV** в 150 *мл* ТГФ прибавляют (0°, за 30 мин.) к р-ру эквимолярного кол-ва **V** в 270 *мл* ТГФ, кипятят 38 час. в атмосфере N_2, выделяют непрореагировавший **IV** (15%) и **VI**, выход 84%, т. пл. 127—129° (из гептана), $[\alpha]^{21}D$ —123° (*c* 0,87). 5 *г* **VI** в 120 *мл* лед. CH_3COOH и 1,5 *мл* конц. HCl гидрируют с 0,1 *г* PtO_2 27 час., фильтруют, фильтрат подщелачивают NH_3 и экстрагируют CH_2Cl_2, хроматографией экстракта на Al_2O_3 (вымыванием C_6H_6-гексаном, 1 : 1) выделяют **VII**, выход 44%, т. пл. 126—127° (из гептана), $[\alpha]^{21}D$ 160° (*c* 1,1); $CHCl_3$ вымывают 6-метилтетрагидродезоксикодеин, т. пл. 156—158°, $[\alpha]^{25}D$ —5,3° (*c* 0,8). 236 *мг* **VI** в 15 *мл* абс. эфира окисляют 200 *мг* OsO_4 в 5 *мл* эфира и 0,26 *мл* C_5H_5N (5 час. при 20°), выделяют **XII**, выход 180 *мг*, т. пл. 202—204° (из CH_3OH). Аналогично из 1,16 *г* **XIII** и 1 *г* OsO_4 с 1,3 *мл* C_5H_5N получен **XIV**, выход 86%, т. пл. 184—186° (из бзл.) $[\alpha]^{21}D$ —116° (*c* 1,0). 493 *мг* **XIV** в 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *мл* C_5H_5N нагревают 2 часа при 80°, выделяют **XV**, выход 80%, т. пл. 150—151° (из бзл.), $[\alpha]^{26}D$ —118° (*c* 0,83); при 120° из 2,5 *г* **XIV** получен ацетил-6-метил-7-ацетоксидигидрокодеин, выход 0,2 *г*, т. пл. 203—204° (из бзл. и затем из CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ —84° (*c* 1,0). 17,9 *г* **XV** в 65 *мл* абс. $CHCl_3$ и 5,6 *мл* $SOCl_2$ в 20 *мл* $CHCl_3$ кипятят 3,5 часа, упаривают в вакууме, добавляют 200 *мл* воды, подщелачивают NH_3 и экстрагируют CH_2Cl_2 р-ритель отгоняют, остаток в C_6H_6 хроматографируют на Al_2O_3, бензолом вымывают **XVI**, выход 32%, т. пл. 103—104° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{21}D$ —139° (*c* 1,2); вымыванием $CHCl_3$ получен **XVII**, выход 27%, т. пл. 192—193° (из бзл.), $[\alpha]^{21}D$ —156° (*c* 1,0 —, а из маточного р-ра после кристаллизации **XVII**) **XVIII**, выход 17%, т. пл. 177—178° (из бзл.), $[\alpha]^{22}D$ —36° (*c* 1,0); вымывание CH_3OH дало **XIV**, выход 8%. Гидрированием 5,3 *г* **XVI** (аналогично **VI**, 20 час.) получен очищ. хроматографированием на Al_2O_3 (вымывание C_6H_6) **XIX**, выход 1,74 *г*, т. пл. 100—102° (из гептана), $[\alpha]^{21}D$ —170° (*c* 0,9). 1,5 *г* **XIX**, 100 *мл* спирта, 1 *г* KOH в 100 *мл* воды (~12 час. при ~20°) выделяют XX, выход 1,2 *г*, т. пл. 147—149° (из водн. сп., 1 : 1), $[\alpha]^{21}D$ —154° (*c* 0,92). 2 *г* **VII** и 6 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ нагревают в атмосфере N_2 при 220° 7 мин., быстро охлаждают до ~0°, прибавляют 30 *мл* воды и р-р NaOH до pH 12 и экстрагируют эфиром неизмененный VII (0,98 *г*), из водн. слоя при pH 9 $CHCl_3$ экстрагируют **I**, выход 608 *мг*, т. пл. 224—226° (из сп. и затем сублимация при 100°/0,3 *мм*), $[\alpha]^{21}D$ —166° (*c* 1,0). Аналогично **VI** превращен в **II**, выход 22%, т. пл. 196—198° (из ацетона и сублимация), $[\alpha]^{21}D$ —140° (*c* 1,0), а **XX** (315 *мг*) в **III**, выход 110 *мг*, т. пл. 270—273° (разл.; из сп. и сублимация при 185°/0,01 *мм*), $[\alpha]^{21}D$ —163° (*c* 0,93). Все т-ры плавления исправлены, $[\alpha]D$ измерены в спирте. Приведены цифровые данные УФ-спектров **I, II, III, VI, VII, IX, X, XVIII.**

Л. Нейман

36361. О производных бербина. Сообщение XII. Гидрирование <C=C<-двойной связи в берберине и других изохинолиновых основаниях боранатами натрия и лития. Аве, Вихман, Бюрхоп (XII. Mitteilung über Derivate des Berbins. Hydrierungen von C=C-Doppelbindungen in Berberin- und anderen Lsochinolin-Basen mit Natriumboranat und Lithiumboranat. A w e W a l t h e r, W i c h m a n n H e i n r i c h, B u e r h o p R e i m a r), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1997—2003 (нем.)

Авторы установили, что в водно-спирт. р-ре $NaBH_4$ гидрирует не только $N_{(8)}=C_{(9)}$-связь солей берберина (**I**), а также вторую конъюгированную двойную связь $C_{(16)}=C_{(17)}$ пиридинового кольца *C*. Применяемый р-ритель оказывает существенное влияние как на ход р-ции, так и на ее скорость. Если к метанольному или водн. р-ру **I** добавить избыток $NaBH_4$, то обесцвечивание наступает в течение нескольких минут, что значительно быстрее, чем гидрирование Sn, Zn или ZnCd с к-той или H_2 с Pt. Так же протекает гидрирование $NaBH_4$ в желтых 9-R-дезоксиберберинов, имеющих $C_{(16)}=C_{(17)}$-двойную связь. $LiBH_4$ так же гидрирует одну или обе двойные связи кольца *C* **I** в зависимости от применяемого р-рителя. Так, в безводн. тетрагидрофуране $LiBH_4$ восстанавливает сульфат берберина (**II**) в 16,17-дигидро-9-дезоксиберберин (**III**) с выходом 84%, тогда как $NaBH_4$ в этом же р-рителе восстанавливает его только до 9-дезоксиберберина (**IV**) с таким же выходом. Четвертичные изохинолиновые соединения восстанавливаются $NaBH_4$ в метанольном р-ре со следующим выходом: **II** → **III** 85%; 9-бензил-9-дезоксиберберин → 9-бензил-16,17-дигидро-9-дезоксиберберин 86%; 9-(2-оксипропил)-9-дезоксиберберин (**V**) → 9-(2-оксипропил)-16,17-дигидро-9-дезоксиберберин (**VI**) 71%; 9-нитрометил-9-дезоксиберберин → **III** 84%; 9-(2-кетопропил)-9-дезоксиберберин (**VII**) → **III** 86%; 16-метилберберинийхлорид (**VIII**) → 16-метил-16,17-дигидро-9-дезоксиберберин (**IX**) 81%; йодистый тетрадегидробербериний → бербин 86%; йодметилат папаверина → *d,l*-лауданозин 84%. При применении других р-рителей получены (перечислены исходные в-ва, продукты р-ции, их выходы в %, р-рители): **II**, **III** + **IV**, 14 и 68 (соответственно), эфир + CH_3OH (9 : 1); **II**, **IV**, 84, тетрагидрофуран; **VII**, **VI** + **V**, 21 и 23, эфир + CH_3OH (9 : 1); изохинолин йодметилат, N-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин, 50, вода; сульфоацетат коралина, коралидин, 8, 50%-ный CH_3OH. $LiBH_4$ восстанавливает в тетрагидрофуране **VIII** в **IX**, выход 82%, и 16-метил-9-пропил-9-дезоксиберберин в 16-метил-9-пропил-16,17-дигидро-9-дезоксиберберин, выход 90%. Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 78243.

Л. Шахновский

36362. Получение 8-метилтеобромина. Г о л о в ч и н с к а я Е. С., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 9, 1374—1377

Найден способ метилирования 8-метилксантина (I) в водно-щел. среде диметилсульфатом (**II**), обеспечивающий получение в одном процессе 8-метилтеобромина (**III**) и метилкофеина (**IV**); они являются полупродуктами в синтезе теобромина, кофеина и теофиллина из мочевой к-ты. Р-цию проводят в 2 этапа: при pH 6,2—6,5 образуется **III**; после отделения **III**, дальнейшее метилирование фильтрата при 8—8,5 приводит к **IV**. Выход чистых **III** и **IV** (64—67%) в сумме почти не отличается от максим. выхода, достигнутого при получении **IV**, и не уступает выходу суммы **III** и **IV**, полученных ранее метилированием К-соли **I** при высокой т-ре в среде дихлортолуола (см. Ж. прикл. химии, 1946, 19, № 10—11, 1173). Разделение **III** и **IV** полностью осуществляется в ходе р-ции. К р-ру 66,4 *г* 90%-ного **I** в 450 *мл* 6%-ного р-ра NaOH приливают (1 час, 60°, конечное pH 6,2, бромтимол синий) 70 *мл* **II** и затем одновременно при тех же условиях 16 *мл* 42%-ного р-ра NaOH и 28 *мл* **II**. Еще через 1 час (всего 3 часа) фильтруют, выход **III**, кристаллизованного из 600 *мл* воды, 28,7%. К фильтрату прибавляют сразу 15 *мл* **II** и постепенно 10 *мл* 42%-ного р-ра NaOH (18—20°,

2—3 часа, pH ~ 8). Через 1—2 часа нагревают до 90—95°, фильтруют и охлаждают (8 час., < 8°). Выход IV 38,3%, т. пл. 210—212° (из воды). Аналогично в 600 *мл* 1,57 н. KOH (72 *мл* + 24 *мл* **II**, 13 *мл* 46,8%-ного р-ра KOH) получают 26,2% **III** и 37,6% IV (16 *мл* II и 12 *мл* 46,8%-ного р-ра KOH).

Е. Головчинская

36363. **Алкалоиды** *Taxus*. **Сообщение 2. Аморфный таксин и кристаллический таксин А. Граф, Бертольдт** (Das amorphe Taxin und das kristallisierte Taxin A. (Taxus-Alkaloide, 2. Mitteilung). Graf E., Bertholdt H.), Pharmaz. Zentralhalle, 1957, 96, № 8-9, 385—395 (нем.)

Высушенные иглы (*Taxus baccata* L.) очищают и размалывают в грубый порошок; 5 *кг* порошка с 5 *л* воды и 300 *г* 20%-ного NH_4OH размешивают (5 мин.) и растирают с 5 *кг* экстрагированных и высушенных (150°) растений, после чего извлекают эфиром при повышенном давлении; при этом за полчаса с 40—50 *л* эфира алкалоид извлекается полностью. Экстракт упаривают, основания извлекают 1%-ной H_2SO_4. Подщелачивают и извлекают эфиром. Упаренную до густой консистенции вытяжку сушат на дне вакуум-эксикатора на паровой бане, при этом получается воздушная, бесцветная масса аморфного таксина (I), выход ~1,3%, $[\alpha]^{20}D$ +65—72° (хлф.). В электрофоретич. опыте на колонне (0,5%-ный агар + 1%-ная CH_3COOH, 220 *в*, 6 час.) происходит разделение **I** на ряд окрашенных (в УФ-свете) зон. Флуоресцирующие и нефлуоресцирующие зоны имеют природу алкалоидов. При 2-кратном хроматографировании на силикагеле с буфером динатрийфосфатлимонная к-та с pH 5,5 и вымыванием $CHCl_3$ получают кристаллич. таксин А (**II**), выход 1,3% от I, т. пл. 204—206° (из $CHCl_3$-эф. или $CHCl_3$-CH_3OH-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ —140° (хлф.). Приведен и интерпретирован ИК-спектр **II**. Данные элементарного анализа II приводят к ф-ле $C_{35}H_{49}O_{10}N$. При гидрировании II при 70° с Pt (из PtO_2 в р-ре в CH_3COOH) поглощается 4,25 моля H_2, при этом **II** расщепляется на несколько в-в, в том числе нейтр. в-во $C_{21}H_{32}O_7$, т. пл. 184—186°. Для **II** предлагается ф-ла $C_{27}H_{35}(CH_3COO)_3(OH)_2(NCH_3)OCO$. Сообщается о выделении таксина В, $[\alpha]^{20}D$ +119°. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 23173.

В. Быховский

36364. **Эгеленин, новый алкалоид из листьев** *Aegle marmelos*, Correa. **Чаттерджи, Рой** (Aegelenine, a new alkaloid of the leaves of *Aegle marmelos* Correa. Chatterjee Asima, Roy Sunil Kumar), Sci. and Culture, 1957, **23**, № 2, 106—107 (англ.)

Из *Aegle marmelos* Correa выделен новый алкалоид эгеленин $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (**I**), выход 0,0003%, т. пл. 248—250° (из этилацетата); пикрат, т. пл. 244—246° (разл.; из сп.); йодметилат, т. пл. 266° (разл.; из сп.). При действии $(CH_3CO)_2O$ и C_5H_5N **I** дает моноацетил-I, т. пл. 153° (из CH_3OH). После сплавления I со щелочью получен $(C_6H_5)_2NH$ и *п*-OHC_6H_4COOH, что указывает на акридиновое строение **I**. Окисление I $KMnO_4$ в ацетоне дает к-ту с т. пл. 255°.

Т. Платонова

36365. **Исследование алкалоидов из** *Carex brevicollis* D. C. **Терентьева И. В., Лазурьевский Г. В.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 11, 3170—3173

Из осоки парвской (*Carex brevicollis* D. C.) при обычной экстракции дихлорэтаном был выделен новый алкалоид бревиколлин $C_{17}H_{19}N_3$ (**I**), выход 0,32% от веса сухого растения, т. пл. 223—224° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —145,8° (*с* 1,8087; сп.); дихлоргидрат, т. пл. 273° (из CH_3OH); дийодгидрат, т. пл. 252—253° (из CH_3OH); йодметилат, т. пл. 210—212° (из водн. CH_3OH); метилбревиколлин (**II**), т. пл. 189—191° (из водн. CH_3OH); йодметилат **II**, т. пл. 247—248° (из воды); дийодметилат **I**, т. пл. 263—264° (из водн. сп.). Приведены данные УФ- и ИК-спектров **I**, которые указывают на принадлежность **I** к производным индола и на присутствие групп NH и NCH_3. Потенциометрич. титрование **I** дает два не резко выраженных скачка, что указывает на двуосновность **I**.

Т. Платонова

36366. **Некоторые реакции луцидускулина. Амия** (Some kinds of reaction behavior of luciduscaline. Amiya Takashi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 6, 677 (англ.)

Продолжено изучение строения луцидускулина (I), выделенного из *Aconitum lucidusculum* Nakai. Окисление **I** H_2O_2 и надбензойной к-той дает N-окись I $C_{24}H_{35}O_5N \cdot H_2O$ (**II**), т. разл. 200°, $[\alpha]D$ —101° (CH_3OH). Восстановление **II** Zn и разб. HCl приводит к **I**. При стоянии в эксикаторе **II** теряет воду и дает ангидросоединение $C_{24}H_{35}O_5N$, т. разл. 205°. При окислении **II** 1%-ным K_2CrO_4 или при окислении I N-бромсукцинимидом образуется дегидро-I $C_{24}H_{33}O_4N$, т. пл. 173—175°. После бромирования **I** в CH_3OH получен бромангидро-I $C_{24}H_{32}O_3NBr \cdot HBr \cdot 2H_2O$, т. разл. 210°. Окисление **I** CrO_3 в C_5H_5N дает монокарбоновую к-ту $C_{24}H_{31}O_5N \cdot 6H_2O$ (**III**), содержащую кетогруппу; метиловый эфир **III**, $C_{25}H_{33}O_5N \cdot 5H_2O$. Предложена возможная развернутая ф-ла **I**: $C_{17}H_{20}(CH_2OH)(OCOCH_3)(>CHOH)(>NC_2H_5)(>C=CH_2)$.

Т. Платонова

36367. **О некоторых** *цис*-**формах кантаксантина. Гансер, Цехмейстер** (Über einige *cis*-Formen des Canthaxanthins. Gansser Ch., Zechmeister L.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 6, 1757—1767 (нем.; рез. англ.)

Изучена термич. и фотохим. изомеризация сполна *транс*-кантаксантина (4,4'-дикето-β-каротина) (I) в различных условиях. Показано, что стереоизомеризация I наиболее полно протекает в присутствии J_2 (р-р 10 *мг* в-ва в 50 *мл* C_6H_6, нагревание 15 мин., облучение), а также при т-ре плавления (~ 215°). Из полученной смеси выделены с помощью хроматографии 6 *цис*-изомеров, названных *нео*-кантаксантинами A (**II**), т. пл. 136—137°, B (**III**), т. пл. 205°, C (**IV**), т. пл. 161—162°, D, E, F. На основании изучения УФ- и ИК-спектров установлено, что **II, III, IV** обладают моно-*цис*-конфигурациями. **IV** по спектральным данным и смешанной хроматограмме идентичен синтетич. 15,15'-моно-*цис*-кантаксантину (**V**), т. пл. 161—162° (из хлф.+ сп.); **III** имеет 13,14-*цис*-конфигурацию, а **II** является, вероятно, 9,10-*цис*-формой. У *нео*-D, E, F-изомеров предполагают наличие более чем одной *цис* >C=C<-связи. Очистку **I** и **V**, а также разделение смеси *цис*-изомеров проводят по общему методу: р-р в-ва в C_6H_6 хроматографируют на $Ca(OH)_2$+ целит (2 : 1), проявляют хроматограмму C_6H_6, вымывание производят 95%-ным спиртом; остаток растворяют в C_6H_6 и добавляют гексан. Приведены таблицы условий изомеризации I и стереоизомерный состав смеси, а также спектроскопич. константы стереоизомерных кантаксантинов, кривые УФ-спектров в C_6H_6 и гексане для **I—V**, *нео*-E, D, F и ИК-спектров для **I—IV**.

Г. Воробьева

36368. **Новый каротиноид из серии ксантофилов. Моноокси-α-каротин (физоксантин). Бодя, Никоарэ** (O nouă carotinoidă din seria xantofilelor monohidroxi-α-carotino (Fizoxantina). Bodea C., Nicoară E.), Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 1956, **7**, № 1—4, 133—139 (рум.; рез. русск., франц.)

При самоокислении α-каротина (I) в ацетоне в присутствии следов H_2SO_4 (20 дней) вместе с другими в-вами образуется моноокси-α-каротин (II), названный физоксантином, т. пл. 153° (из сп.), и выделен-

ный хроматографированием из петр. эфира на MgO + + песок с вымыванием петр. эфиром + спирт (1 : 1); **II** имеет максимумы поглощения в петр. эфире, спирте, $CHCl_3$ и C_6H_6 одинаковые с **I** и лютеином (**III**). Получен ацетат III; положение HO-группы в молекуле II не установлено. При самоокислении **II** образуются III и монофураноиды II и III. При хроматографировании криптоксантина, полученного из *Physalis alkekengi,* также выделен **II**. А. Марин

36369. Витамин B_1 и родственные соединения. LXXXVII. Тиаминпроизводные типа тиола. 9. Продукты окисления тиаминбензилдисульфида. Кавасаки, Йонэмото (Kawasaki, Yonemoto), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77,** № 6, 640—644 (японск.; рез. англ.)

При щел. гидролизе продукта окисления (I) тиаминбензилдисульфида образуются тиамин (II) и фенилметансульфиновая к-та. Следовательно, I имеет строение $C{=}NC(CH_3){=}NC(NH_2){=}CCH_2N(CHO)C(CH_3){=}$ $=C(CH_2CH_2OH)SSOCH_2C_6H_5$. При гидролизе **I** в уксуснокислой среде образуются II, бензилфенилметансульфонмеркаптид и дибензилдисульфид (III). При кипячении I в спирте получают тиаминдисульфид (IV), тиаминбензилдисульфид (V) и дибензилдисульфид, тогда как при проведении этой р-ции в изобутаноле получают тиаминдисульфид, тиаминбензилдисульфид, тиохром и III. Однако при дальнейшем нагревании **IV** и **V** исчезают, а образуются тиохром и тиотиамин. Доказать образование сульфонмеркаптида путем окисления I H_2O_2 не удалось. Сообщение LXXXVI см. РЖХим, 1958, 11452. Резюме авторов

36370. Действие рыбной ткани на тиамин. III. Дальнейшее выяснение строения ихтиамина. IV. Синтез ихтиамина. V. Исследования биосинтеза ихтиамина. Купстас, Хеннесси (The action of fish tissue on thiamin. III. The further elucodation of the structure of icthiamin. IV. The synthesis of icthiamin. V. Studies on the biosynthesis of icthiamin. Kupstas Edward E., Hennessy Douglas J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79,** № 19, 5217—5220; 5220—5222; 5222—5225 (англ.)

III. Доказано строение алифатич. части ихтиамина (I) хроматографированием продуктов расщепления **I** $Ba(OH)_2$ и $NaHSO_3$ в присутствии р-ра гидрохинона (II). Установлено, что первичным продуктом щел. расщепления I является гипотаурин (III) (2-аминоэтансульфиновая к-та) и 4-амино-2-метил-5-оксиметилпиримидин, который, как доказано ранее (Barnhurst J. D., Hennessy D. J., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74,** 356), также является составной частью молекулы **I**; при обработке I $NaHSO_3$ в отсутствие **II** получают таурин (IV), который образуется также при окислении III бромной водой, отсюда следует, что **IV** является продуктом самоокисления **III**. На основании этого, а также ИК-спектров сульфоновой группы предположено, что I является 4-амино-5-(2-аминоэтансульфонил)-метил-2-метилпиримидином. Образцы дибромгидрата I, как установлено, являются моногидратами (**Ia**). 100 *мг* **Ia**, 200 *мг* $Ba(OH)_2$ и 10 *мл* воды нагревают (100°, 8 час., запаянная трубка), подкисляют 0,5 н. H_2SO_4 до pH 5, фильтрат упаривают досуха в вакууме, остаток растирают с 5 *мл* абс. CH_3OH и абс. эфиром выделяют 15 *мг* III, R_f 0,49. Р-р щел. расщепления **I** с несколькими каплями бромной воды показывает R_f 0,29, что совпадает с R_f для **IV**. Несколько капель р-ра щел. расщепления I и 1 *мг* $NaHSO_3$ оставляют на 12 час., получают R_f 0,29. Р-р щел. расщепления **I**, 1 *мг* $NaHSO_3$ и 0,1%-ный р-р II оставляют на 12 час., получают R_f 0,49. 4 *мг* **Ia** и 4 *мг* $NaHSO_3$ растворяют в 0,5 *мл* воды, оставляют на 24 часа и получают R_f 0,29. Для предотвращения самоокисления **III** прибавляют 0,1%-ный р-р **II** или 10%-ный водно-спирт. р-р и р-цию проводят в N_2 (R_f 0,49). К 546 *мг* 2-фталимидоэтансульфонилхлорида (**V**) в 15 *мл* горячего $CHCl_3$ прибавляют 15 *мл* абс. спирта, содержащего 0,24 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ при 40°, перемешивают несколько минут, по охлаждении выделяют 500 *мг* 2-фталимидоэтансульфонгидразида (**VI**), т. пл. 158,5—160,5° (со вспениванием). 269 *мг* **VI** и 30 *мг* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 2 *мл* воды нагревают при 80° 30 мин., фильтрат упаривают досуха в вакууме, остаток нагревают с 1 *мл* воды, к фильтрату прибавляют 2 *мл* спирта и затем эфир, выделяют 30 *мг* **III**, т. пл. 173—175°.

IV. Описан синтез **I** конденсацией бромгидрата 4-амино-5-бромметил-2-метилпиримидина (**VII**) с 2-фталимидоэтансульфиновой к-той (**VIII**) с последующим гидразинолизом фталоильной группы. Хроматографированием и на основании ИК-спектров установлена идентичность фталил-I (**Iб**) и **Ia** с соответствующими соединениями, полученными из природного **I**. 0,02 моля **V** в 100 *мл* абс. CH_3OH восстанавливают 5,5 *г* Zn-пыли и 100 *мг* **II** при 65°, 5 мин., по охлаждении осадок выщелачивают 80 *мл* кипящей воды, содержащей несколько *мг* **II**, фильтрат смешивают с 10 *мл* 6 н. HCl, получают **VIII**, выход 60%, т. пл. 144—146°. 0,0117 моля **VIII**, 0,0113 моля **VII**, 0,0115 моля безводн. CH_3COONa, 0,1 *г* **II** и 25 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2 часа, к концу р-ции прибавляют 1 *мл* 48%-ной HBr, выделяют бромгидрат **Iб**, выход 64%, т. пл. 286—288° (разл.; из лед. CH_3COOH); **Iб** ($NaHCO_3$ до pH 7), выход колич., т. пл. 293—295° (разл.). 0,002 моля **Ia**, 3 *мл* лед. CH_3COOH, 0,002 моля фталевого ангидрида и 49 *мг* безводн. CH_3COONa кипятят 2 часа, получают бромгидрат **Iб**, выход 74,5%. 0,0055 моля **Iб**, 0,011 моля 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 60 *мл* *изо*-C_4H_9OH кипятят 1,5 часа, прибавляют Br_2, фильтрат упаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в 2 *мл* теплой воды, содержащей немного HBr (к-ты), прибавляют горячий спирт и затем эфир, выделяют **Ia**, выход 67,5%; дипикрат **I** (**Iв**), т. пл. 175—177°. **Iв** суспендируют в эфире, пропускают сухой HCl (газ), получают дихлоргидрат **I**, т. пл. 235—238° (разл.; из воды + сп.).

V. Показано, что цистеин, 2-аминоэтилмеркаптан, цистеинсульфиновая к-та и **III** инактивируют витамин B_1 в присутствии диализированного экстракта ткани морского моллюска (ММ). Хроматографически показано, что только **III** реагирует с витамином B_1, образуя I. Суспензию ткани ММ получают гомогенизированием 325 *г* только что добытого ММ с 1 *л* холодной дистил. воды, подкисляют 2 н. HCl до pH 3,6, оставляют на 4 часа при охлаждении, центрифугируют 15 мин., порцию недиализированного экстракта оставляют как контроль. Оставшийся экстракт диализируют (5°, 18—20 час.) на дистил. воде со скоростью 1 *л/час*, доводят pH до 3.6. Сообщения I и II см. J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74, 353, 356.** Ю. Розанова

36371. Исследование в области витамина D. XVIII. Частичный синтез 5,6-*транс*-витамина D_2. Инхоффен, Кат, Штихерлинг, Брюкнер (Studien in der Vitamin D-Reihe. XVIII. Partialsynthese des 5.6-*trans*-vitamins D_2. Inhoffen Hans Herloff, Kath Joachim, Sticherling Wolfgang, Brückner Klaus), Liebigs Ann. Chem., 1957, 603, № 1—3, 25—36 (нем.)

Реакцией ацетата кетола (**I**) с $(C_6H_5)_3P=CH_2$-фосфонием (**II**) синтезируют 5,6-*транс*-витамин D_2 (**III**), строение которого доказано ИК- и УФ-спектрами (приведены кривые) и окислением в известный кетон (**IV**). Антирахитичная активность **III** равна 0,8% активности *цис*-витамина D_2 (**IIIa**). При облучении УФ-све-

том активность возрастает в 6 раз. Конденсация (—20°, атмосфера N_2) 105 *г* *n*-ацетоксициклогексанона с 15 *г* альдегида $C_{21}H_{34}O$, полученного деградацией IIIа (Windaus A., Riemaun U., Hoppe-Seyler's. Z. physiol. Chem, 1942, 274, 206), в абс. спирте в присутствии C_2H_5ONa приводит к 16,3 *г* I, т. пл. 138° (из водн. CH_3OH), (очищают хроматографированием на Al_2O_3, вымывают C_6H_6 или CH_2Cl_2); ацетат I (V), $\lambda_{макс}$ 302 *мμ* (ε 8080). Р-ция 3,9 *г* V с II приводит к смеси, из которой хроматографированием на Al_2O_3 выделяют (вымывают бзл.-петр. эф.; 1 : 4) ацетат III (VI) выход ~40%, $\lambda_{макс}$ 272 *мμ* (ε 20200). Омыление VI 3%-ным р-ром KOH в CH_3OH (—20°, 22 часа) приводит к III, выход 82,5%, т. пл. 125—126° (из ацетона при 0°), $[\alpha]^{20}D$ + +74,8 ± 1° (бзл.); *n*-фенилазобензоат III (VII), т. пл. 114—117° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ — 25,5 ± 1,5° (хлф.). Окислением III Al-изопропилатом и циклогексаноном в среде толуола синтезируют IV, семикарбазон IV (VIII), т. пл. 209° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ + 24 ± 1° (хлф.); тетрагидропирановое производное IV, $\lambda_{макс}$ 302 *мμ* (ε 22400). Р-цией IV с этоксиэтиленом получают α-этоксиэтиловый эфир IV, выход 66%, $\lambda_{макс}$ 302 *мμ* (ε 25000—26800). α-Этоксиэтиловый эфир IIIа имеет $\lambda_{макс}$ 266 *мμ* (ε 16300). Тетрагидропирановый эфир IIIа, выход 75% имеет $\lambda_{макс}$ 266 *мμ* (ε 13200); тетрагидропирановый эфир III (XI), образующийся с выходом 28%, имеет $\lambda_{макс}$ 272 *мμ* (ε 22300); α-этоксиэтиловый эфир III, выход 34%, $\lambda_{макс}$ 272 *мμ* (ε 22700). При расщеплении последнего с помощью $(COOH)_2$ в кипящем диоксане вместо III получают изовитамин D_2, выход 39%, $\lambda_{макс}$ 287 *мμ* (ε 43000). Приведены данные об УФ-спектрах I, III, IV, VII, VIII и X и об ИК-спектрах VI, VII и IX. Сообщение XVII см. РЖХим, 1958, 32608. Г. Сегаль

I R = O, R' = C(OH)(H) ; III R = CH_2, R' = C(OH)(H) ; IV R = CH_2, R' = O.

36372. Синтез кверцетина-[2-C[14]]. Гуцке, Фокс, Церешко, Уэндер (Synthesis of quercetin-2-C[14]. Gutzke Mark E., Fox Daniel W., Ciereszko Leon S., Wender Simon H.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1271—1272 (англ.)

Описан полумикросинтез хроматографически чистого меченого кверцетина-[2-C[14]] (I). К р-ру 28 *мл* вератрола в 75 *мл* 95%-ного спирта прибавляют порциями 50 *г* йода и 30 *г* HgO (1 час, 60°), выделяют 25 *г* 4-йодовератрола (II), т. кип. 80—85°/1 *мм*. При нагревании (2 часа, 250°) 2,4 *г* $CuC^{14}N$ (α 0,033 *мкюри/ммоль*) с 7,5 *г* II образуется вератронитрил, выход неочищ. 4,5 *г*; его омыляют кипячением с 120 *мл* 15%-ного р-ра KOH + 40 *мл* CH_3OH (30 час.), полученную вератровую к-ту (III) очищают через Na-соль, выход 4,3 *г*, т. пл. 181°, α 0,034 *мкюри/ммоль*. Действием $SOCl_2$ III превращают в хлорангидрид, из 0,022 моля которого гидрированием в ксилоле с $Pd/BaSO_4$ получают 3,6 *г* масла, содержащего ~2,2 *г* вератральдегида. Это масло смешивают с 3 *г* 2,4-диметилфлорацетофенона, 200 *мл* 95%-ного спирта и 6 *мл* 50%-ного водн. р-ра KOH; через 48 час. (40°) подкислением выделяют халкон 3',4',5,7-тетраметилэриодиктиола-[2-C[14]], очищаемый хроматографированием на Mg-силикате из C_6H_6, выход 30%. Кипячением 2,3 *г* халкона в 300 *мл* 95%-ного спирта с 11 *мл* конц. HCl и 30 *мл* воды (20 час.) с последующим хроматографированием (см. выше) получают 1,5 *г* 3',4',5,7-тетраметилэриодиктола, который обработкой 1 н. C_4H_9ONO и последующим гидролизом превращен в 3',4',5,7-тетраметилкварцетин (IV), выход 0,45 *г*. Деметилированием IV (HJ, *d* 1,7) получают 0,3 *г* I. Общий выход I 3,5%, считая на $KC^{14}N$ (для CuCN). Э. Козлов

36373. Синтез *d,l*-саркомицина (2-метиленциклопентанонкарбоновой-3 кислоты). Токи (Synthesis of *dl*-sarkomycin (2-methylenecyclopentanone- 3- carboxylic acid). Toki Katsuyuki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 5, 450—454 (англ.)

d,l-Саркомицин (I) синтезирован в 4 стадии, исходя из этилового эфира циклопентанонкарбоновой-3 к-ты (II), полученной по способу Кея (Kay и др., J. Chem. Soc., 1906, 89, 1646). Из II по р-ции Манниха получают этиловый эфир 2-(пиперидинометил)-циклопентанонкарбоновой-3 к-ты (III), выход 35%, хлоргидрат, т. пл. 215—220° (разл.), этиловый эфир 2-(диметиламинометил)-циклопентанонкарбоновой-3 к-ты (IV), этиловый эфир 2-(диэтиламинометил)-циклопентанонкарбоновой-3 к-ты (V). Из III, IV, V получен этиловый эфир 2-метиленциклопентанонкарбоновой-3 к-ты (VI), т. кип. 90—102°/0,5 *мм*, 80—105°/0,3 *мм*, 90—104°/0,5 *мм* соответственно; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) VI, т. пл. 176—177°. VI омыляют 5%-ной HCl в ацетоне (21°, 10 час.) до I, выход 14%. Для доказательства строения I гидрируют VI над PdO до этилового эфира 2-метилциклопентанонкарбоновой-3 к-ты (VII), т. кип. 110—112°/28 *мм*, $n^{23}D$ 1,4595, ДНФГ, т. пл. 162—163° (из CH_3OH). VII омыляют до 2-метилциклопентанонкарбоновой-3 к-ты (VIII). I гидрируют до VIII над PtO_2 (10 *ат*, 20°). При перегонке VI, т. кип. 80—92° /0,5 *мм*, получен этиловый эфир 2-метил-2-циклопентенонкарбоновой-3 к-ты (IX), $n^{31}D$ 1,4852, ДНФГ, т. пл. 176° (разл.; из сп.). IX омылен 5%-ным K_2CO_3 до 2-метил-2-циклопентенонкарбоновой-3 к-ты (X). Приведены ИК-спектры I, VI, VIII, X. Е. Тарасевич

36374. Строение этамицина. Шихан, Цахау, Лосон (The structure of etamycin. Sheehan John C., Zachau Hans Georg, Lawson William B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3933—3934 (англ.)

Полипептидный антибиотик этамицин или виридогризеин $C_{44}H_{62}O_{10}N_8$ (I) является макроциклич. лактоном, содержащим 22-членный цикл. Молекулу I образуют, кроме 3-оксипиколиновой к-ты (II), L-аланина (III), *алло*-окси-D-пролина (IV), D-лейцина (V) и треонина (VI), также саркозин (VII), α-фенилсаркозин

HO—(пиридин)—CO—VI—V—IV—VII—IX—III—VIII I (VI—O—CO—VIII)

(VIII), т. пл. 245—246°, $[\alpha]^{31}D$ + 118° (*c* 4,8; н- HCl), и β, N-диметиллейцин (IX), т. пл. 315—316° (разл.), $[\alpha]^{28}D$ + 36,2° (*c* 2,4; 5н. HCl). По-видимому, VIII и IX принадлежат к L-ряду. При обработке I 0,1 н. NaOH (20°) образуется биологически неактивная этамициновая к-та, вероятно, в результате размыкания цикла между II и VI. Ступенчатым расщеплением установлена последовательность расположения остатков аминокислот в молекуле I. В. Некрасов

36375. Синтетический пенициллин. Линдблад (Syntetiskt penicillin. Lindblad C.-G.), Svensk farmac. tidskr., 1957, 61, № 31, 815—817 (шведск.)

Краткий обзор. Библ. 8 назв. Л. А.

36376. О некоторых продуктах электровосстановления грамицидина С. Орлова Т. И., Гаврилов Н. И., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2, 239—240

При гидролизе электровосстановленного грамицидина С (I) образуется наряду с орнитином, пролином, валином и лейцином еще *α*-фенилаланинол (II). Фенилаланин в про-

дуктах гидролиза не обнаружен. 1 *г* грамицидина С (**III**) восстанавливают при 25° на ртутном катоде. Катодный р-р упаривают при 30—35° (в вакууме), остаток растворяют в воде и экстрагируют CH_2Cl_2 для удаления неизмененного **III**. Из водн. р-ра выделяют **I**, т. пл. 200—210° (разл.). В электрохроматограмме при градиенте потенциала 6,8 *в/см* смещается в течение 5 час. на 7 *см* от точки нанесения к катоду. Гидролизат **I** (20%-ная HCl, 42 часа) упаривают, остаток растворяют в воде, подщелачивают и экстрагируют CH_2Cl_2 (5×10 *мл*), промывают водой, высушивают над KOH и упаривают в вакууме, выделяют **II**, т. пл. 90—91° (из CH_2Cl_2 + +петр.эф.), R_f 0,75, на электрохроматограмме в 30%-ной CH_3COOH при градиенте потенциала 6,8 *в/см* движется к катоду со скоростью 2 *см/час*. Кислый оксалат **II** получают осаждением **II** из спирт. р-ра эфирным р-ром щавелевой к-ты, т. пл. 161—163°. Хроматографированием (бутанол-вода-уксусная к-та, 4 : 5 : 1) в гидролизате **I** обнаружены аминокислоты: орнитин (R_f 0,06), пролин (R_f 0,28), валин (R_f 0,47), лейцин (R_f 0,64). Л. Акимова

36377. Взаимные превращения непеталевой кислоты и изоиридомирмецина (иридолактона). Мак-Элвейн, Эйзенбраун (The interconversion of nepetalic acid and isoiridomyrmecin (Iridolactone). McElvain S. M., Eisenbraun E. J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 976—977 (англ.)

При восстановлении 8,4 ммоля метилового эфира непеталиновой к-ты (т. пл. 117°) посредством 6,3 ммоля $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (—30°, 30 мин.) образуется изоиридомирмецин, выход 71%, т. пл. 58—59° после возгонки при 55°/0,1 *мм* (ср. РЖХим, 1956, 19383; 1957, 8245, 15551). В. Некрасов

36378. Получение аминокислот с помощью реактива Гриньяра. Сасаки (Sasaki Hirooki), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1317—1318 (японск.)

Из этилового эфира α-оксигиппуровой к-ты (**I**) получают (PCl_5) этиловый эфир α-хлоргиппуровой к-ты (**II**) (РЖХим, 1957, 77205), который при действии RMgX и последующем омылении дает α-аминокислоты. 1 *г* **I** превращают в **II** и обрабатывают в 10 *мл* эфира р-ром C_2H_5MgBr (из 0,7 *г* C_2H_5Br и 0,2 *г* Mg в 10 *мл* эфира) и продукт р-ции омыляют 20%-ной HCl (6 час., кипячение). Получают α-аминомасляную к-ту, выход 12%. Тем же путем получают лейцин, выход 9%, и фенилаланин, выход 8%. Н. Швецов

36379. Синтезы с помощью акрилонитрила. XXXI. Цианэтилирование α-аминокислот и глицилглицина β-хлорпропионитрилом. Терентьев А. П., Буцкус П. Ф., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2591—2593

Цианэтилированием аминокислот β-хлорпропионитрилом (**I**) получены: N-цианэтилгликоколь (**II**), N-цианэтилаланин (**III**), N-цианэтил-α-аминомасляная к-та (**IV**), N,N′-ди-(цианэтил)-цистин (**V**), N-цианэтил-β-фенилаланин (**VI**), N-цианэтилтирозин (**VII**), N-цианэтилглицилглицин (**VIII**). Высказано предположение, что цианэтилирование идет через промежуточную стадию образования акрилонитрила, так как при действии KOH, триметиламина и триэтиламина на **I** образуется акрилонитрил с выходом 60—62%. К р-ру 2 *г* гликокола в 10 *мл* воды прибавляют 6 *г* триэтиламина и при охлаждении и перемешивании 3 *г* **I**. Через 14 час. р-р упаривают досуха в вакууме, прибавляют 10 *мл* воды и еще раз упаривают. Остаток растворяют в воде и высаживают **II** 95%-ным спиртом; выход 86%, т. пл. 192—193° (разл.). Аналогично получены (перечисляются выход в %, т. пл. в °C): **III**, 87,3, 249—250 (разл.); **IV**, 84,9, 233—235 (разл.); **VIII** 70, 143—144. К 4 *г* цистина в 25 *мл* воды прибавляют 3,9 *г* KOH и при охлаждении и перемешивании 3,3 *г* **I**. Через 14 час. реакционную смесь нейтрализуют 2,8 *мл* 36%-ной HCl. Осадок промывают водой и спиртом, выход **V** 96,5%, т. пл. 207—208° (разл.). Аналогично получены: **VI**, 92,3, 228—230 (разл.); **VII**, 92,3, 238—239 (разл.). Сообщение XXX см. РЖХим, 1957, 68859. Р. Грачева

36380. Синтезы с помощью акрилонитрила. XXXII. Некоторые производные цианэтилированных аминокислот. Терентьев А. П., Буцкус П. Ф., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2884—2888

Описан синтез ряда производных цианэтилированных аминокислот. 10 *г* гидрохлорида этилового эфира аланина в 5 *мл* воды, 6,9 *г* акрилонитрила (**I**) и 3,7 *г* KOH в 15 *мл* воды нагревали при 65—70° 4—5 час. Выход этилового эфира N-цианэтилаланина (**II**) 68%, т. кип. 157—158°/20 *мм*; гидрохлорид **II**, т. пл. 174° (из сп.). 3 *г* **II** в 80 *мл* спирт. р-ра NH_3 (∼20°, 48 час.) образуют амид N-цианэтилаланина, выход 76%, т. пл. 80,5—81,5° (из сп.). Из 2 *г* этилового эфира N-цианэтилгликокола (**III**) в 30 *мл* абс. эфира и 1,5 *г* фенилизоцианата (1 час при ∼20°) получен этиловый эфир N-цианэтил-ω-фенилуреидоуксусной к-ты, выход 97,1%, т. пл. 123° (из воды). Аналогично из **III** и α-нафтилизоцианата получен этиловый эфир N-цианэтил-ω-(α-нафтил)-уреидоуксусной к-ты [выход 97,6%, т. пл. 99° (из бзл.)] и из **III** и фенилизотиоцианата — этиловый эфир N-цианэтил-ω-фенилтиоуреидоуксусной к-ты, выход 97,3%, т. пл. 184°. К 5,5 *г* гидразингидрата (**IV**) при охлаждении прибавили 14 *г* **III**. Через ∼ 12 час. при ∼20° р-р сгустили. Выход гидразида N-цианэтилгликокола 91,3%, т. пл. 69° (из сп.). Аналогично из **IV** и **II** получен гидразид N-цианэтилаланина [выход 82,6%, т. пл. 97,5° (из сп.)] и из 2,5 *г* этилового эфира N-цианэтил-β-фенилаланина и 0,6 *г* **IV** — гидразид N-цианэтил-β-фенилаланина, выход 87%, т. пл. 120,5—121° (из сп.). К нитрилу α-аминоизомасляной к-ты (из 33,8 *г* NaCN, 36,8 *г* NH_4Cl и 40 *г* ацетона) добавили 2—3 *г* NaOH в 10 *мл* воды и 29 *г* **I** (1 час.). Через ∼12 час. (∼ 20°) нагревали 1 час до 70—75° и реакционную смесь проэкстрагировали эфиром. Т-ра кипения нитрила N-цианэтил-α-аминоизомасляной к-ты (**V**) 115—116°/15 *мм*, выход 40%. Наряду с **V** образовался динитрил янтарной к-ты, выход которого увеличивается с повышением т-ры. 12,6 *г* NaCN, 27,5 *г* гидрохлорида β-аминопропионитрила и 15 *г* ацетона в 80 *мл* воды встряхивали 10 час. при ∼20° и нагревали 7 час. до 50—60°; выход **V** 66,4%; гидрохлорид **V**, т. пл. 165,5° (из сп.). В. Светлаева

36381. Синтез аналогов аминокислот — 2-циклогексен-1-глицина и 1-циклогексен-1-аланина, являющихся ингибиторами. Иделсон, Пал, Скиннер, Шайв (Synthesis of 2-cyclohexene-1-glycine and 1-cyclohexene-1-alanine, inhibitory amino acid analogs. Edelson Jerome, Pal Prabhat R., Skinner Charles G., Shive William), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5209—5212 (англ.)

Конденсацией 3-бромциклогексена (**I**) с этиловым эфиром ацетамидоциануксусной к-ты (**II**) получен этиловый эфир ацетамидоцианциклогексен-2-уксусной к-ты (**III**), при щел. гидролизе которого образуется 2-циклогексен-1-глицин (**IV**). В аналогичных условиях конденсацией бромметилциклогексена (**V**) с **II** получен 1-циклогексен-1-аланин (**VI**). При обработке **IV** конц. HCl (к-той) при 20° образуется γ-лактон *цис*-2-оксициклогексан-1-глицина (**VII**). Конденсацией **I** с ацетамидомалоновым эфиром (**VIII**) с последующим кислым гидролизом получен в основном **VII**; образуется, вероятно, и **IV**, но его трудно отделить от продуктов р-ции. Строение **VII** подтверждено ИК-спектрами. В противоположность биологически неактивным производным циклогексана, **IV** является антагонистом изолейцина для *Escherichia coli* 9723, **VI** — антагонистом фенилаланина для *Leuconostoc dextrani-*

сит 8086. К р-ру 5,7 *г* Na в 200 *мл* спирта прибавляют 35 *г* II и при охлаждении 47,1 *г* I. Фильтрат выливают в ледяную воду (общий объем 2 *л*). При стоянии на холоду выпадает III, выход 28 *г*, т. пл. 146—148° (из 50%-ного ацетона). Аналогично проводят р-цию с V; после прибавления всех компонентов смесь перемешивают 1 час и нагревают 6 час. при кипении, получают VI, т. пл. 123—124° (из 50%-ного ацетона). Нагревают 3 *г* III в 25 *мл* 10%-ной NaOH 24 часа и фильтрат подкисляют конц. HCl до pH 6, выход IV 33%, т. пл. 290—293° (разл.; начало разложения 205° из воды). Аналогично получают VI, т. пл. 227° (разл.; начало разложения 215°), очищают на Darco G-60. В сходных вышеописанным условиям проводят р-цию I с VIII. Фильтрат упаривают в вакууме, в остатке бесцветное масло. 10 *г* последнего нагревают со 100 *мл* 8 н. HCl при ~100° 12 час. Р-р упаривают в вакууме, избыток HCl удаляют повторным упариванием со спиртом в вакууме. Остаток растворяют в абс. спирте и прибавляют эфир до помутнения. После вымораживания получают 200 *мг* VII, т. пл. 246° (из сп. + эф.). Нагревают 500 *мг* VII с 10 *мл* 10%-ной NaOH 4 часа при ~100° и нейтрализуют конц. HCl, получают 130 *мг* *цис*-2-оксициклогексан-1-глицина, т. пл. выше 300° (разл.; начало разложения 280°; из водн. сп.); R_f VI и VII соответственно: 0,64, 0,66 (95% CH_3OH), 0,66, 0,63 ($C_4H_9OH : CH_3COOH$: вода, 4 : 1 : 1), 0,73, 0,82 (65% пиридин). Р. Грачева

36382. **Применение правила Гудзона о конфигурации лактонов к γ- и δ-оксиаминокислотам и к решению вопроса о конфигурации δ-окси-L-лизина из коллагена. Уиткоп** (The application of Hudson's lactone rule to γ- and δ-hydroxyamino acids and the question of the confiquration of δ-hydroxy-L-lysine from collagen. Witkop B.), Experientia, 1956, 12, № 10, 372—374 (англ.; рез. нем.)

Правило Гудзона, гласящее, что лактоны γ- и δ-оксикислот, у которых разность [α] *D* лактона — [α] *D* к-ты имеет знак +, обладают D-конфигурацией, применимо также для установления конфигурации лактонов γ- и δ-оксиаминокислот. Ниже перечисляются изученные оксиаминокислоты, т. пл. в °C, $[\alpha]^{20}D$ лактона (*c* 1), $[\alpha]^{20}D$ после добавления 1 *экв* KOH (*c* 0,5; 50%-ный CH_3OH), разность $[\alpha]^{20}D$ лактона и $[\alpha]^{20}D$ к-ты, р-ритель, конфигурация γ- и δ-углеродного атома на основании правила Гудзона: *транс*-дизамещ. γ-лактон α,δ-дигексагидробензоил-L-*эритро*-γ-оксиорнитина (I), 243, —32,7, —4,0, —28,7, диметилсульфоксид (—35,4, +6,5, —41,9, пиридин), L_G; *цис*-дизамещ. γ.лактон α,δ-дигексагидробензоил-L-*трео*-γ-оксиорнитина (II), 263, +6,4, + 3,8, +2,6, диметилсульфоксид (— 1,5, +7,3, —8,4, пиридин; —11,6. —22,7, +11,1, диоксан), D_G; γ-лактон *цис*-N-карбобензокси-γ-*алло*-окси-L-пролина (III), 103, +13,2, —35,7, +62,9, диметилсульфоксид, D_G; δ-лактон-*цис*-N-карбобензокси-5-*алло*-окси-L-пипеколиновой к-ты (IV), 106, —6,3, —39,3, + 33,0, CH_3OH, D_G; *транс*-дизамещ. δ-лактон α,ε-дибензоил-δ-окси-D-лизина (V), 216—218 (из диоксана), +42,8, —2,6, +45,4, диоксан (+61,6, —4,0, + 65,6, этанол). D_G, Конфигурация I—IV подтверждена независимыми хим. методами. Из полученных на основании правила Гудзона данных о конфигурации V следует, что природный δ-окси-L-лизин (из коллагена или желатины) имеет *эритро*-конфигурацию. V получен обработкой α,ε-дибензоил-δ-окси-D-лизина (или его Na-соли) избытком *n*-толуолсульфохлорида в C_5H_5N. С. Аваева

36383. **γ-Метиленглутаминовая кислота. II. О синтезе (2). Накаяма, Канэко** (Nakayama Jukio, Kaneko Takeo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 232—235 (японск.)

К 9,9 *г* диэтилового эфира (ДЭ) пропаргилмалоновой к-ты в 20 *мл* 99%-ного спирта, 3 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *мл* воды при 75° добавляют 4 *мл* р-ра 2,4 *г* $Ni(CO)_4$ в 20 *мл* спирта, после начала р-ции вводят остаток р-ра за 10 мин. при 70°, на другой день упаривают, извлекают эфиром, промывают 5%-ной $NaHCO_3$; из щел. р-ра выделяют ДЭ 3-карбоксибутен-3-дикарбоновой-1,1 к-ты (I), выход 45%, т. кип. 113—120° (в бане)/ /0,006 *мм*; разгонкой эфирной вытяжки выделяют 3 *г* триэтилового эфира (ТЭ) той же к-ты (I'), т. кип. 70—100°/0,006 *мм*. Омыление I или II кипячением (2 часа) с 6 н. HCl приводит к γ-метиленглутаровой к-те, т. пл. 131—132°. Аналогично вышеописанному из ДЭ пропаргилформамидомалоновой к-ты и $Ni(CO)_4$ получен ДЭ 3-карбокси-1-формамидобутен-3-дикарбоновой-1,1 к-ты (III), выход 44%, т. пл. 139—141°, и 1,1,7,7-тетракарбэтокси-1,7-диформамидо-3-метиленгептин-4 (IV), т. пл. 155—156° [из этилацетата (ЭА)]; из маточного р-ра после отделения IV выделено немного маслянистого в-ва, по-видимому, ТЭ 3-карбокси-1-формамидобутен-3-дикарбоновой к-ты, что подтверждается образованием при гидролизе этого в-ва кипячением (2 часа) с 6 н. HCl γ-метиленглутаминовой к-ты (V); V получена в тех же условиях также из III. Из ДЭ пропаргилацетамидомалоновой к-ты (VI) и $Ni(CO)_4$ получены ДЭ 3-карбокси-1-ацетамидобутен-3-дикарбоновой-1,1 к-ты (VII), выход 47%, т. пл. 120—126, 1,1,7,7-тетракарбэтокси-1,7-диацетамидо-3-метиленгептин-4 (VIII), т. пл. 142—145° (из ЭА) и небольшое кол-во маслянистого ТЭ 3-карбокси-1-ацетамидобутен-3-дикарбоновой-1,1 к-ты, что подтверждено гидролизом кипячением с 6 н. HCl до V. Кипячение (4 часа) 70 *г* VII с 6 н. HCl дало 23 *г* хлоргидрата V, т. разл. 188—189°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 196—199°. Строение III и IV подтверждено озонолизом с образованием CH_2O, выход 51,5—57%, и ДЭ карбоксиметилформамидомалоновой к-ты, т. пл. 154—156°, строение которого подтверждено кислотным гидролизом (6 н. HCl, кипячение 1,5 часа) до аспарагиновой к-ты. Гидрирование VIII в спирте в присутствии 30%-ного Pd/C проходит с быстрым поглощением 2 молей H_2 и медленным поглощением 1 моля H_2 и дает полностью насыщ. продукт $C_{24}H_{40}O_{10}N_2$, т. пл. 116—118°. К р-ру 108 *г* ДЭ ацетаминомалоновой к-ты и 11,5 *г* Na в 600 *мл* безводн. спирта за 20 мин. добавляют 60 *г* пропаргилбромида в 210 *мл* безводн. спирта, кипятят 8 час., на другой день удаляют спирт, разбавляют водой, извлекают $CHCl_3$ и ЭА, получают VI, выход 78%, т. пл. 92—95° (из воды). III, IV, VI, VII и VIII характеризованы УФ-спектрами (даны кривые). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 37798 Л. Яновская

36384. **Сульфанильные производные природных α-аминокислот и их аналогов. Юань-Чэн-е, Щукина М. Н.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 10, 2872—2882

Получены сульфанильные производные ряда аминокислот: глицина (I), D,L-аланина (II), D,L-фенилаланина (III) D,L-серина (IV), цистеина (V) и его S-алкильных производных, цистина (VI), диметилцистеина, метионина (VII), D,L-лейцина (VIII), норлейцина, ε-аминокапроновой к-ты (IX), D,L-глутаминовой к-ты (X), D,L-пролина (XI), D,L-триптофана (XII), а также их эфиров, гидразидов. Показано, что гидразиды N-(*n*-аминобензолсульфонил)-аминокислот при обработке скелетным Ni превращаются в амиды. Разработан синтез N-(*n*-аминобензолсульфонил)-аминокислот действием K-соли сульфаниламида (XIII) на α-галоидокислоты. К р-ру 5 *г* IV в 60 *мл* воды при 20° прибавлено 7 *мл* 50%-ного NaOH, 16 *г* *n*-ацетиламинобензолсульфонилхлорида (XIV), затем еще 4 *мл* 50%-ного NaOH. После подкисления HCl

получено 10,8 *г* N-(*п*-ацетиламинобензолсульфонил)-D,L-серина (XV), т. пл. 211—212° (из сп.). Аналогично получены N-(*п*-ацетиламинобензолсульфонил)-производные следующих аминокислот (в скобках здесь и далее даны т. пл. в °C): **III** (221), **VII** (149—151), **XII** (238—239), **IX** (146—147), **XI** (228—229). При действии **XIV** и щелочи на V в указанных условиях образуется ди-N, N'-(*п*-ацетиламинобензолсульфонил)-цистин, т. пл. 201—202°. При аналогичной обработке **I** и **II** *п*-карбометоксиаминобензолсульфонилхлоридом получают N-(карбометоксиаминобензолсульфонил)-глицин, т. пл. 169—170° (из 60%-ного сп.), и N-(*п*-карбометоксиаминобензолсульфонил)-D,L-аланин (**XVI**), т. пл. 206—206,5°. 7,3 *г* **XV** нагрето с 75 *мл* 15%-ной HCl до растворения, р-р упарен в вакууме, остаток растворен в 50 *мл* воды и р-р обработан CH_3COONa. Выход N-*п*-аминобензолсульфонил-D,L-серина (**XVII**) 83,5%, т. пл. 212—212,5° (из 50%-ного сп.). Аналогично получены N-*п*-аминобензолсульфонилпроизводные следующих аминокислот: **II** (152), **VI** (гидрат 164—166), **VII** (158—163), **XII** (хлоргидрат, т. пл. 188—190), **IX** (134), **XI** (гидрат, т. пл. 126—128) и **X** (175—175,5). Обработка 8,15 *г* **XVI** 8 *мл* H_2SO_4 и 40 *мл* спирта (80—84°, 4 часа) дает с 91%-ным выходом этиловый эфир N-(*п*-карбометоксиаминобензолсульфонил-)-D,L-аланина, т. пл. 144—145,5° (из сп.). Из *п*-аминобензолсульфонил-D,L-аланина этерификацией в присутствии H_2SO_4 или HCl получен этиловый эфир N-*п*-аминобензолсульфонил)-D,L-аланина (**XVIII**), выход 85,3%, т. пл. 110—111°. Аналогично получены этиловые эфиры *п*-аминобензолсульфонилпроизводных следующих аминокислот: **III** (120—121), **VIII** (105—106), **IX** (94), **XI** (145—147). Нагреванием 2,58 *г* этилового эфира N-*п*-аминобензолсульфонилглицина, 1.25 *мл* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 26 *мл* абс- спирта 4 часа при 100° и упариванием смеси в вакууме получен гидразид N-*п*-аминобензолсульфонилглицина, выход 72%, т. пл. 160° (из сп.). Аналогично получены гидразиды *п*-аминобензолсульфонилпроизводных следующих аминокислот: **II** (138—140) (**XIX**), **III** (192—193), **VIII** (170—171). 1,4 *г* **XVIII** в 30 *мл* спирта обработаны спиртом, насыщ. NH_3 при 0° (3 дня при ~ 20°). Выход амида N-(*п*-аминобензолсульфонил)-D,L-аланина (XX) 73,5%, т. пл. 170,5—171,5°. Кипячением (4 часа) 2 *г* **XIX** в 100 *мл* спирта с 15 *г* скелетного Ni получен **XX**. К р-ру 1 *г* **XIX** в 20 *мл* спирта при 70° прибавлен 1 *г* ванилина в 10 *мл* спирта. Через 48 час. при 20° и 4 час. кипячения выпадает *п*-окси-*м*-метоксибензальгидразид *п*-аминобензолсульфонил-D,L-аланина, т. пл. 172—175°. Суспензия Ag-соли **XV** (из 10 *г* **XV** и 5,65 *г* $AgNO_3$) в 220 *мл* абс. C_6H_6 обработана 19 *г* CH_3J при перемешивании. Через 4 часа смесь нагрета 2 часа при 25—60° и 3 часа при кипении, обработана 200 *мл* CH_3OH и нагрета снова до кипения. Из фильтрата упариванием выделен метиловый эфир N-*п*-ацетиламинобензолсульфонил-D,L-серина (**XXI**), выход 70%, т. пл. 164—165° (из CH_3OH). 6 *г* **XXI** и 50 *мл* $SOCl_2$ при перемешивании нагреты за 20 мин. от 20 до 65° и затем 5 мин. при 65°. После удаления $SOCl_2$ в вакууме из остатка прибавлением абс. эфира выделен метиловый эфир N-(*п*-ацетиламинобензолсульфамидо)-β-хлорпропионовой к-ты (**XXII**), выход 4,72 *г*, т. пл. 130—136°, 1,67 *г* **XXII** и 2,4 *г* этилксантогеновокислого калия в 5 *мл* воды перемешивали при 20° 1 час, через 24 часа (20°) смесь подкислена HCl. Осадок растворен в 12 *мл* спирта и обработан 10 *мл* 25%-ного NH_4OH. Через 72 часа (20°) смесь подкислена HCl и упарена. Остаток растворен в 10 *мл* 15%-ной HCl и обработан 7,5 *г* Zn (30 мин.). Остаток после упаривания (N_2) растворен в 3 *мл* воды и нейтрализован по конго CH_3COONa. Выход N-(*п*-аминобензолсульфонил)-D,L-цистеина (**XXIII**) 53%, т. пл. 188—192° (разл., из воды с $Na_2S_2O_4$). К р-ру 2 *г* V, 0,4 *г* $Na_2S_2O_4$ в 25 *мл* воды (N_2) прибавлено 21 *мл* 10%-ного NaOH и 4,83 *г* **XIV**. Через 3 часа фильтрат подкислен HCl. Выпавший осадок нагрет с 40 *мл* 15%-ной HCl (1,5 часа, 100°). После обработки р-ра при 50° 5 *г* Zn выделено 1,85 *г* **XXIII**. Аналогично этому получены N-*п*-ацетиламинобензолсульфонил-D,L-диметилцистеин (т. пл. 224—229°) и N-*п*-аминобензолсульфонил-D,L-диметилцистеин, т. пл. 184—186°. В р-р 0,23 *г* Na 15 *мл* абс. спирта пропускался этилмеркаптан, затем прибавлен р-р 3,35 *г* **XXII** в 15 *мл* абс. спирта. После 2-часового кипячения смесь упарена, остаток гидролизован 15%-ной HCl и р-р упарен до 1/3 объема. Выход хлоргидрата N-*п*-аминобензолсульфонил-S-этил-D,L-цистеина (D,L-**XXIV**) 38,2%, т. пл. 159—162° (из 15-ной HCl). Аналогично получен хлоргидрат N-*п*-аминобензолсульфонил-S-(*н*-бутил)-D,L-цистеина (**XXV**), выход 43%, т. пл. 148—152° (из 15%-ной HCl). 1,38 *г* **XXIII**, 16 *мл* 5%-ного NaOH 8 *мл* спирта и 2,34 *г* C_2H_5J при перемешивании 14 час. в токе N_2 образуют D,L-**XXIV**, В тех же условиях получен **XXV**. К 125 *мл* жидкого NH_3 при перемешивании прибавлено 2,5 *г* L-V, 96 *г* Na и после исчезновения синего цвета 7,6 *г* C_2H_5J. Через 3 часа (20°) остаток был растворен в 100 *мл* воды, через 2 часа р-р подщелочен по фенолфталеину, проэкстрагирован эфиром и водн. р-р обработан 5,35 *г* **XIV**. После подкисления получен N-*п*-ацетиламинобензолсульфонил-S-этил-L-цистеин (**XXVI**), выход 38,9%, т. пл. 180—182° (из 60%-ного сп.), $[\alpha]^{20}D$ +8,0° (*c* 1; сп.). 1,73 *г* **XXVI** нагреты с 30 *мл* 15%-ной HCl (100°, 1,5 часа). Остаток после упаривания в вакууме растворен в 100 *мл* воды и р-р нейтрализован CH_3COONa. Получен L-**XXIV**, т. пл. 152—153° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ — 12,8° (*c* 1; 2 н. HCl). К р-ру 13,65 *г* α-бромкапроновой к-ты в 45 *мл* спирта прибавлено 21,1 *г* XIII. Смесь нагрета (8 час., 100°), фильтрат упарен в вакууме досуха, остаток растворен в 10%-ном р-ре Na_2CO_3 и р-р нейтрализован CH_3COOH. Выход N-(*п*-аминобензолсульфонил)-D,L-норлейцина 78%, т. пл. 164° (из воды); хлоргидрат, т. пл. 172—176° (из 20%-ной HCl). Циангидриновым методом (по Зелинскому и Стадникову) получен **VIII**, выход 36,5%, 30,2 *г* **XV** при кипячении с р-ром HCl в абс. спирте (8 час.) дает хлоргидрат этилового эфира *п*-аминобензолсульфонил-D,L-серина, выход 96,25%, т. пл. 175—181°; основание, т. пл. 88—87°. Получены аминобензолсульфонил- и ацетильное производные S-бутил-L-цистеина, т. пл. 150—151° и 175—176° соответственно.

В. Степанов

36385. **Меркаптоаналоги лизина и некоторые их производные. II. Синтез α-меркапто-ε-амино- и α,ε-димеркаптокапроновых кислот и их S-алкил- и N-сульфанилилзамещенных. Юань Чэн-е, Щукина М. Н.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 4, 1103—1108

С целью исследования лекарственных свойств меркаптоаналогов лизина синтезированы α-меркапто-ε-аминокапроновая к-та (I), α,ε-димеркаптокапроновая к-та (II) и их S-алкил и N-сульфанилзамещенные. I получали действием KSH на α-бром-ε-бензоиламинокапроновую к-ту (III) с последующим омылением бензоильной группы HCl (к-той). Из I алкилированием по Сибеку в водно-щел. среде синтезирована α-S-бутилмеркапто-ε-аминокапроновая к-та (IV). Действием *п*-ацетиламинобензолсульфохлорида на I и последующим омылением получена α-меркапто-ε-(π-аминобензолсульфонамидо)-капроновая к-та (V). Действием KSH на этиловый эфир α,ε-дибромкапроновой к-ты получен этиловый эфир II, при этом обнаружено, что замещение двух галоидов на меркаптогруппы идет значительно труднее, чем для монозамещенных к-т. При перегонке этилового эфира II происходит образование внутреннего циклич. дисульфида этилового эфира 1,2-дитиоциклогептан-3-карбоновой к-ты (VI). I обладает противоопухолевой активносью in vitro и in vito. 1,5 *г* KSH и 3,14 *г* III в 50 *мл* спирта нагревают 1 час при 100°, фильтрат выпари-

вают в вакууме досуха. Остаток растворяют в 10 *мл* 10%-ной соды и подкисляют 20%-ной HCl, выпадает α-меркапто-ε-бензоиламинокапроновая к-та (**VII**), т. пл. 152—157° (из сп.). 5 *г* **VII** омыляли кипячением (18 час.) с 20%-ной HCl, продукт р-ции очищали через Pb-соль. Выход хлоргидрата **I** 41,5%, т. пл. 122—124,5° (из сп.-эф.). Этерификацией хлоргидрата **I** (C_2H_5OH, насыщ. HCl) и последующей обработкой р-ром $NaHCO_3$ получили эфир **I**, т. кип. 182—184°/2,2 *мм*. К р-ру 3,6 *г* хлоргидрата **I** в 20 *мл* спирта и 21 *мл* 2 н. NaOH прибавляют 6,7 *г* йодистого бутила при т-ре ниже 25°, перемешивают 15 час. в токе азота и подкисляют 20%-ной HCl. Р-р после промывки эфиром выпаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в 50 *мл* воды, р-р обрабатывают углем, снова выпаривают, остаток экстрагируют кипящим безводн. спиртом и упаривают в вакууме. Выход хлоргидрата **IV** 82,3%, т. пл. 228—230° (из сп.). Смесь 5 *г* сухой ε-(*n*-ацетиламинобензолсульфонамидо)-капроновой к-ты, 20 *мл* $SOCl_2$ и 10 *мл* абс. $CHCl_3$ перемешивают 30 мин. при 60°. При ~20° прибавляют р-р 5,3 *г* сухого брома в 5 *мл* абс. $CHCl_3$ и 2 часа нагревают при 50° и 1,5 часа при 90°. Р-ритель и избыток $SOCl_2$ выпаривают в вакууме и остаток выливают в воду со льдом (125 *мл*), выпадает α-бром-ε-(*n*-ацетиламинобензолсульфонамидо)-капроновая к-та (**VIII**), т. пл. 125—128° (разл.; из сп.-воды, 1 : 15). Хлоргидрат **V** получен двумя путями: а) аналогично синтезу N-(*n*-аминобензолсульфонил)-*d,l*-цистеина (см. пред. реф.) из 1,2 *г* хлоргидрата **I**, 0,2 *г* $NaHSO_3$ и 1,4 *г* *n*-ацетиламинобензолсульфохлорида, выход 37,8%, т. пл. 182—187° (разл.); б) 4,07 *г* **VIII** добавляют к суспензии 1,5 *г* KSH в 50 *мл* спирта, нагревают 1,5 часа при 100°, фильтрат выпаривают в вакууме, остаток омыляют кипячением с 20 *мл* 15%-ной HCl (1 час) и упаривают вдвое. Выход хлоргидрата **V** 50,5%, т. пл. 182—187° (разл.; из 10%-ной HCl). Хлоргидрат α-бутилмеркапто-ε-(*n*-аминобензолсульфонамидо)-капроновой к-ты (**IX**) синтезирован двумя путями: а) аналогично получению α-(*n*-аминобензолсульфонамидо)-ε-S-бутилмеркаптокапроновой к-ты (см. сообщение I, РЖХим, 1957, 57662): р-р 1,8 *г* хлоргидрата **IV**, в 30 *мл* 1 н. NaOH обработали 1,98 *г* *n*-ацетиламинобензолсульфохлорида, после омыления получен **IX**, выход 78,5%, т. пл. 171,5—172,5° (из 10%-ной HCl); б) смесь 0,6 *г* хлоргидрата **V** 0,65 *г* йодистого бутила в 6 *мл* спирта и 7 *мл* 1 н. NaOH взбалтывают 20 час. в атмосфере азота, затем 20 мин. нагревают на водяной бане и добавляют 8 *мл* воды. При подкислении конц. HCl получен **IX**, выход 46,2%. К суспензии 15,3 *г* KSH в 150 *мл* спирта прибавляют р-р 16 *г* этилового эфира α,ε-дибромкапроновой к-ты в 20 *мл* спирта и 18 час. нагревают при 100°. Обработкой, как при синтезе эфира α-меркаптокапроновой к-ты, получен этиловый эфир **II**, выход 25%, т. кип. 100—102°/1,1 *мм*, и **VI**, выход 47,7%, т. кип. 187,5—189°/0,6 *мм*. Этиловый эфир α,ε-диэтилмеркаптокапроновой к-ты (**X**) получен следующим образом: к р-ру алкоголята Na (0,46 *г* Na в 30 *мл* спирта) прибавляют р-р 2,08 *г* этилового эфира **II** в 5 *мл* спирта и 6,24 *г* йодистого этила, смесь нагревают 12 час. при 60—70°, затем кипятят еще 8 час. и обрабатывают, как при синтезе этилового эфира ε-этилмеркапто-*н*-капроновой к-ты (см. сообщение I); выход **X** 81,15%, т. кип. 134—136°/0,8 *мм*. Р. Костяновский

36386. **Подход к синтетическому окситоцину через промежуточные S,N-тритилированные соединения.** Веллю, Амьяр, **Бартош, Гоффине,** Эмес (Accès à l'ocytocine de synthèse à l'aide d'intermédiaires S,N-tritylés. Velluz Léon, Amiard Gaston, Bartos Jaroslav, Goffinet Bernard, Heymès René), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 10, 1464—1467 (франц.)

Осуществлен синтез окситоцина с использованием тритильных групп для защиты S- и N-групп и дициклогексилкарбодиимида (I) в качестве конденсирующего средства. Начальными стадиями синтеза являются: приготовление дипептида — N-тритил-γ-метил-L-глутамил-β-метил-L-аспарагиновой к-ты (II), трипептида — S, N-дитритил-L-цистеил-L-тирозил-L-изолейцина (III) и тетрапептида — метилового эфира S-тритил-L-цистеил-L-пролил-L-лейцилглицина (IV). Конденсация II и IV в присутствии I приводит после избирательного отщепления N-тритильной группы к гексапептиду — метиловому эфиру γ-метилат-L-глутамил-β-метил-L-аспарагил-S-тритил-L-цистеил-L-пролил-L-лейцилглицина (V). Конденсация III и V дает нонапептид — S, N-дитритил-L-цистеил-L-тирозил-L-изолейцил-γ-метилат-L-глутамил-β-метил-L-аспарагил-S-тритил-L-цистеил-L-пролил-L-лейцилглицин (VI), который после перевода эфирных групп в амидные и омыления тритильных групп обладает теми же физиологич. свойствами, как природный окситоцин. Окисление SH-групп и циклизация не изменяют этих свойств. Синтез состоит из 6 этапов, включающих 33 стадии. Описано получение **II**. Дибензиловый эфир L-аспарагиновой к-ты (**VII**) получают этерификацией L-аспарагиновой к-ты бензиловым спиртом в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в CCl_4; *n*-тозилат, т. пл. 155°, $[\alpha]^{20}D + 6 \pm 1°$ (*c* 2; хлф.); хлоргидрат, т. пл. 123—124°, $[\alpha]D - 2 \pm 1°$ (*c* 2; хлф.). N-тритилдибензиловый эфир L-аспарагиновой к-ты (**VIII**) получен из 97 *г* *n*-тозилата **VII** и 60 *г* $(C_6H_5)_3CCl$ (**IX**) в присутствии 30 *мл* триэтиламина, выход 103 *г*, т. пл. 104—105°, $[\alpha]^{20}D + 7{,}5 \pm 1°$ (*c* 2; хлф.). Хлоргидрат (**Xa**) α-бензил-β-метилового эфира аспарагиновой к-ты (**X**) получен: после избирательного метанолиза **VIII** в β-положении при помощи 1 н. р-ра CH_3ONa в CH_3OH при 20° и отщепления N-тритильной группы HCl в $CHCl_3$; выход **Xa** 80%, т. пл. 115—120°, $[\alpha]^{20}D - 23 \pm 1°$ (*c* 4; вода). Описано получение N-тритил-γ-метил-L-глутамил-β-метил-L-аспарагинатдиэтиламина (**XI**). Конденсация 8,1 *г* γ-монометилового эфира N-тритилглутаминовой к-ты (см. РЖХим, 1957, 8222) с **X** (из 6 *г* **Xa**) проводится в присутствии 5 *г* **I** в р-ре CH_2Cl_2 при 0° 30 мин. Оставляют на ~12 час. при ~20° Избыток **I** разрушают 1 *мл* CH_3COOH и отделяют дициклогексилмочевину. Отщепление бензильных групп проводят над Pd-черню в 50 *мл* спирта с добавкой 2,8 *мл* триэтиламина; выход **XI** 80%, т. пл. 130—135°, $[\alpha]^{20}D\,0 \pm 1°$ (*c* 2; вода). Получение **III**: этиловый эфир S, N-дитритил-L-цистеил-L-тирозина (**XII**). Растворяют в 100 *мл* CH_2Cl_2 20 *г* S, N-дитритил-L-цистеината диэтиламина (**XIII**) и 7,6 *г* хлоргидрата этилового эфира L-тирозина (**XIV**) и вносят 6,7 *г* **I** в 20 *мл* CH_2Cl_2. Через 2 часа при 20° и 2 часа при 35° разлагают избыток **I** 2 *мл* CH_3COOH. Выход **XII** 83%, т. пл. ~135° и вторично ~183° (из сп.) $[\alpha]^{20}D + 77 \pm 2°$ (*c* 2; хлф.). S, N-дитритил-L-цистеил-L-тирозил-L-изолейцин (**XVI**) получен конденсацией триэтиламиновой соли **XII** с хлоргидратом метилового эфира изолейцина (**XVII**) при помощи **I** с последующим омылением; выход **XVI** 62%, т. пл. 150—155°, $[\alpha]^{20}D + 51 \pm 2°$ (*c* 2; хлф.). Получение **IV**. Диэтиламиновая соль S, N-дитритил-L-цистеил-L-пролина (**XVIII**) получена из 6,8 *г* **XIII** и 2,5 *г* хлоргидрата бензиллов. эфира-L-пролина (**XIX**) в присутствии 2,2 *г* **I**; выход 74%, т. пл. ~150°, $[\alpha]^{20}D + 92 \pm 2°$ (*c* 2; сп.). S, N-дитритил-L-цистеил-L-пролил-L-лейцин (**XX**) получен из 15,7 *г* **XVIII** и 4,1 *г* хлоргидрата этилового эфира лейцина (**XXI**), выход после омыления 100%, т. пл. ~120° (разл.), $[\alpha]^{20}D + 80 \pm 2°$(*c* 2; хлф). Метиловый эфир S, N-дитритил-L-цистеил-L-пролил-L-лейцилглицина (**XXII**) получен из 8,25 *г* **XX** и 1,5 *г* хлоргидрата метилового эфира глицина в присутствии 1,3 *мл* диэтиламина и 2,3 *г* **I**; выход 68%, т. пл. ~130° (разл.), $[\alpha]^{20}D + 112 \pm 2°$ (*c* 2; хлф.). Хлоргид-

рат метилового эфира S-тритил-L-цистеил-L-пролил-L-лейцилглицина (XXIII) получен избирательным отщеплением тритильных групп от 4,4 *г* **XXII** в ацетоне при помощи 5 н. HCl при 35° за 20 мин; выход 94%, т. пл. $\sim$150°, $[\alpha]^{20}D - 17\pm1°$ (*с* 2; хлф.). Получение **V**. Метиловый эфир N-тритил-γ-метилат-L-глутамил-β-метил-L-аспарагил-S-тритил-L-цистеил-L-пролил-L-лейцилглицина (XXIV) получают конденсацией 3,4 *г* **XXIII** и 3,1 *г* XI в CH_2Cl_2 в присутствии 1,5 *г* **I**; выход 72%, т. пл. $\sim$130°, $[\alpha]^{20}D - 26\pm1°$ (*с* 2; хлф.). Хлоргидрат **V**. После избирательного отщепления N-тритильных групп из 4 *г* **XXIV** получен **V**, выход 94%, т. пл. $\sim$125°, $[\alpha]^{20}D - 30\pm1°$ (*с* 2; хлф.). **VI** получен конденсацией 1,93 *г* **XVI** и 1,9 *г* хлоргидрата **V** в присутствии 0,2 *мл* диэтиламина и 0,5 *г* **I** в $CHCl_3$, выход 75%, т. пл. 120°, $[\alpha]^{20}D\,0\pm1°$ (*с* 2; хлф.). Для превращения трех эфирных групп в амидные 9 *г* **VI** в 90 *мл* CH_3OH насыщают NH_3 при −20° и оставляют при 20° на 3 суток. После удаления NH_3 и CH_3OH промывают эфиром, растворяют осадок в 50 *мл* $CHCl_3$, упаривают $CHCl_3$ наполовину и осаждают триамид добавлением 200 *мл* петр. эфира; выход тритритилнонапептидтриамида (XXV) 70%, $[\alpha]D + 5\pm1°$ (*с* 2; хлф.). После избирательного отщепления N-тритильных групп от 0,2 *г* **XXV** в 0,5 *мл* CH_3COOH с 0,1 *мл* 1 н. HCl извлекают CH_2Cl_2 и осаждают эфиром S, S-дитритильное производное (XXVI), выход 100%. Отщепление S-тритильных групп от 0,2 *г* **XXVI** и окисление проводят в 5 *мл* CH_2Cl_2 при помощи 1 *мл* 10 н. HCl за 15 мин. После разбавления водой до 50 *мл* и отделения CH_2Cl_2 доводят pH р-ра до 6—7 при помощи амберлита JR-4 и добавляют воды до 100 *мл*. Полученный р-р дает положительную нитропруссидную р-цию (НР) и вызывает снижение кровяного давления у цыплят, как природный окситоцин. После пропускания O_2 через р-р до исчезновения НР физиологич. активность не изменяется. Е. Каверзнева

36387. **Синтез β-дийодтирозина.** **Родионов В. М., Суворов Н. Н., Авраменко В. Г., Морозовская Л. М.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2234—2238

Осуществлен синтез β-дийодтирозина (I)-бетазина-взаимодействием β-тирозина (II) с KJ в аммиачной среде или с JCl в HCl. Получены N-бензоильное, N-ацетильное (III) производные I, а также этиловый эфир III (IV). 100 *г* β-(4-метоксифенил)-β-аланина и 700 *мл* HBr кипятят 4 часа, упаривают, выделяют 150 *г* бромгидрата II. Его растворяют в 150 *мл* воды при 50—60°, подщелачивают NaOH до pH 8 и подкисляют CH_3COOH до pH 5, при охлаждении до 7—8° выпадает II, т. пл. 173,5—174,5° (из 50%-ного сп.). Нагревают 30 *г* I с 18 *мл* конц. HCl и 150 *мл* воды до 60°, прибавляют 56,5 *г* JCl в 38 *мл* 20%-ной HCl (20—30 мин.). Р-р перемешивают при 60° 2 часа, охлаждают до 8—10° и выпавший хлоргидрат I растворяют в 800 *мл* воды при 50—60°, обесцвечивают и выделяют CH_3COONa. Для перекристаллизации I растворяют в 1,2 *л* воды и 30 *мл* конц. HCl и при 70° обрабатывают CH_3COONa; выход 8,2 *г*, т. пл. 178—179° (разл.). К 42 *г* II в 300 *мл* 12%-ного NH_3 при 3—5° (1—1,5 часа) прибавляют 460 *мл* водн. р-ра 117 *г* J и 100 *г* KJ, перемешивают 1 час и прибавляют 65 *мл* насыщ. р-ра $NaHSO_3$. Осадок растворяют в 200 *мл* воды, 65 *мл* 98%-ной CH_3COOH и 25 *мл* р-ра $NaHSO_3$, нагревают 30 мин. при 60°; при охлаждении выпадает I, выход 78,6%. 17 *г* I растворяют в 170 *мл* 2%-ной HCl, прибавлением 50 *мл* конц. HCl высаживают хлоргидрат I. Динатриевую соль I получают при прибавлении к 50 *г* I в 600 *мл* спирта 150 *мл* 10%-ного NaOH; аммонийную соль получают при нагревании 4 *г* I с 20 *мл* 25%-ного NH_3, т. пл. 151—152° (разл.); III, т. пл. 219—219,5° (разл.; из метилэтилкетона-гептана). Нагревают 2,2 *г* III при 40° с 1,9 *г* $SOCl_2$, сгущают в вакууме и остаток обрабатывают 10 *мл* абс. спирта. Выпадает IV, т. пл. 125—126° (осаждение из сп. водой и из толуола + гептан). Л. Акимова

36388. **О синтезе политирозина.** **Юки, Сакакибара, Фудзита, Тани** (Juki Heimei, Sakakibara Keiko, Fujita Joshihiko, Tani Hisaya), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 260—262 (японск.)

При нагревании ангидрида О-бензил-N-карбокси-DL-тирозина (I) (3,65 *г*) в C_6H_5Cl (32 *мл*) в присутствии C_5H_5N (5 *мл*) при 80° (20 час.) с последующим стоянием при $\sim$20° (1 неделя) образуется поли-О-бензил-DL-тирозин (II), выход 94%, растворим в $CHCl_3$, C_5H_5N, диоксане, тетрагидрофуране (ТГФ), $CHCl_2COOH$, C_6H_6, толуоле, $HCON(CH_3)_2$, нерастворим в CH_3OH, спирте, эфире и ацетоне. При пропускании 11 *г* сухого HBr 4 часа через 1,6 *г* II в 28 *мл* лед. CH_3COOH с последующим стоянием при $\sim$20° 48 час. проходит гидролиз и образуется поли-DL-тирозин, выход 100%, растворим в CH_3OH, спирте, ТГФ, $HCON(CH_3)_2$, нерастворим в воде, эфире, $CHCl_3$, C_6H_6. По способу Бергмана (Bergmann M., Zervas L., Ber., 1932, 65, 1192) из хлоргидрата этилового эфира (ЭЭ) L-тирозина получен ЭЭ N-карбобензилокси-L-тирозина (III), выход 85%; моногидрат, т. пл. 91—93,5°, $[\alpha]^{12}D + 9,28°$ (лед. CH_3COOH), −2,1° (сп.). 36 *г* III обезвоживают нагреванием при 90°, растворяют в 20 *мл* безводн. спирта, добавляют р-р 2,3 *г* Na в 45 *мл* безводн. спирта и затем 12,7 *г* $C_6H_5CH_2Cl$, кипятят 4,5 часа, доводят pH р-ра до 5—6, упаривают, получают ЭЭ О-бензил-N-карбобензилокси-DL-тирозина (IV), выход 85%, т. пл. 78—79° (из сп.). При омылении IV кипячением (3 часа) с 0,5 н. спирт. KOH получен О-бензил-N-карбобензилокси-DL-тирозин (V), выход 86,5%, т. пл. 144—145° (из 70%-ного сп.); омыление V пропусканием через его р-р в лед. CH_3COOH сухого HBr при $\sim$20° с последующим стоянием 12 час. дало DL-тирозин. К 8,1 *г* V в 25 *мл* диоксана и 40 *мл* сухого эфира при 0° за 30 мин. добавляют 4,5 *г* PCl_5, фильтруют, упаривают в вакууме, получают I, выход 76%, т. пл. 170° (из диоксана-петр. эф.). Л. Яновская

36389. **Цикло-(глицилглицил- DL-пролил).** **Смит** (Cyclo(glycylglycyl- DL -prolyl). Smith P. W. G.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3985—3988 (англ.)

При стоянии в течение двух лет р-ра этилового эфира глицилпролилглицина (I) (из 1,18 *г* хлоргидрата I) в 50 *мл* абс. спирта, содержащего 6 *мл* триэтиламина, образуется цикло-(глицилглицил- DL -пролил) (II). Через 4 месяца отфильтровано 40 *мг* II. Определение мол. веса подтверждает образование циклотрипептида. Наряду с II в спирт. р-ре хроматографически обнаружены I, глицин, глицилпролилглицин, глицилпролинангидрид (III). Строение I, II и III подтверждено ИК-спектрами и определением мол. веса. При хроматографировании II оказалось, что обычная методика хлорирования не пригодна для проявления хроматограммы. Для исследования хлорирования циклич. пептидов были взяты II, пиперазин-2,5-дион (IV) и цикло-(гексаглицил) (V). В р-р 1 *г* IV в 60 *мл* воды пропускали 15 мин. хлор. На следующий день хлорамид (выход 94%) промывали водой и сушили над P_2O_5. Аналогично хлорировали II и V. Для хроматографирования циклич. пептидов предложен следующий метод: р-ритель (бутиловый спирт-уксусная к-та-вода, 4 : 1 : 5) удаляют при $\sim$20° 12 час. и при 50° 30 мин., хроматограмму увлажняют 3 мин. паром, обрабатывают 10 мин. хлором и сушат 15 мин. при 50°. Смешивают насыщ. р-р 4,4′-диамино-3,3′-диметилдифенила в 2%-ной CH_3COOH (1 ч.) с 0,05 н. водн. р-ром KJ (1 ч.). Погружают в смесь хроматограмму, затем ее опускают

в 2%-ную CH_3COOH и сушат R_f **IV** I; **III** 1,78; **V** 0,59; II 1,53.
Р. Грачева

36390. **О моделях микроструктур белка. I. Синтез N-аминоацильных производных фенилаланинангидрида. Акимова Л. Н.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1294—1298

Описан синтез и некоторые свойства аминоацильных производных фенилаланинангидрида (I): N,N′-дифталилвалил-(фенилаланин)-ангидрида (II) и N,N′-дифталиллейцил-(фенилаланин)-ангидрида (III). I получали нагреванием 5 *г* фенилаланина с 30 *мл* гликоля 2 часа при 170°; выход 3,2 *г*, т. пл. 290—291° (из CH_3COOH). **II** получали нагреванием 4 *г* **I** с 7 *г* фталилвалилхлорангидрида в 100 *мл* ксилола 2 часа при 140°. Р-р сгустили (вакуум), остаток растворили в C_6H_6, который обработали водой для удаления следов HCl, сконцентрировали в вакууме до половинного объема и осадили петр. эфиром; выход 6,5 *г*, т. пл. 120°. **III** получали аналогично **II**, т. е. из 1,2 *г* **I** и 3 *г* фталиллейцилхлорангидрида (60 *мл* ксилола); выход 40%, т. пл. 89°. Для доказательства строения **II** и **III** была проведена хроматограмма гидролизатов их с 10%-ной HCl (гидролиз 36 час.). В случае **II** были обнаружены валин и фенилаланин, в **III** — лейцин и фенилаланин. При действии на II и III гидразингидратом в спирт. среде они распадаются с образованием гидразидов соответствующих фталиламинокислот и регенерацией I. При действии 4%-ного NaOH на **II** и **III** происходит распад их с расщеплением кольца **I**, что доказывается выделением фталилвалил- и фталиллейцилфенилаланилфенилаланинов. Были приготовлены медные биуретовые комплексы **II** и **III** растворением их в 50%-ном спирте, прибавлением равного объема 4%-ного спирт. NaOH и спирт. $CuCl_2$ до появления $Cu(OH)_2$. Максимум поглощения для **II** и **III** лежит на 550 *мμ*. При разрушении этих комплексов подкислением 10%-ной HCl и экстракцией C_6H_6 для **II**, $CHCl_3$ для **III** были выделены линейные пептиды. Автор приходит к заключению о чрезвычайной лабильности ацильной формы связи в соединениях **II** и **III**.
Л. Акимова

36391. **О моделях микроструктур белка. II. Получение из иминоэфира (О,О-дибензил-2,5-дигидропиразина) N-аминоацилдикетопиперазинов. Акимова Л. Н., Кирюхина З. В.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1917—1921

Описаны синтез и некоторые свойства N-аминоацильных производных глицинангидрида: NN′-дифталиллейцил-(глицин)-ангидрида (I) и NN′-дифталилаланил-(глицин)-ангидрида (II). I получали нагреванием 1,1 *г* О,О-дибензил-2,5-дигидропиразина (III) с 2,1 *г* хлорангидрида фталиллейцина в 30 *мл* безводн. ксилола 3 часа. Ксилольный р-р концентрировали и осаждали эфиром; выход 46%, т. пл. 193°. **II** получали аналогично **I**, осаждали из ксилола ацетоном; выход 44%, т. пл. 285° (из нитробензола). Аминокислотный состав I и II подтвержден хроматографич. исследованием гидролизатов (гидролиз 10%-ной HCl 32 часа). Для I обнаружены лейцин и глицин, для II аланин и глицин. При действии на I и II гидразингидратом происходит распад их с образованием глицинангидрида. Биуретовая р-ция с I и II получается при длительном стоянии их с 4%-ным NaOH. Показано отсутствие активности серебряной соли дикетопиперазина (IV) в р-циях с хлоругольным эфиром и карбобензоксихлоридом. Получен диацетилглицинангидрид при взаимодействии **IV** с хлористым ацетилом. Показано, что III можно применить для синтеза аминоацильных производных дикетопиперазинов.
Л. Акимова

36392. **О микроструктуре белка. XIV. О пиперазидах аминокислот. Акимова Л. Н., Гаврилов Н. И.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1562—1565

Описаны синтез и некоторые свойства трипептидпиперазидов: N-аминобутириллейцилпиперазида (I) и N-аминобутириламинобутириллейцилпиперазида (II). I получали из 3,2 *г* бромбутириллейцилпиперазина и спирт. NH_3 при стоянии в течение 7 дней; т. пл. 287—290°. II получали из бромбутириламинобутириллейцилпиперазина аминированием жидким NH_3 (в запаянной ампуле в течение 7 дней); т. пл. 320° (разл.; из C_2H_5OH). I и II не дают нингидринной р-ции, с хиноном красное окрашивание, биуретовая р-ция положительная. Максимум поглощения у I 610 *мμ*, у II 530 *мμ*. Смещение максимума у трипептидпиперазида по сравнению с трипептидом (575 *мμ*) вызвано присутствием кольца пиперазина, играющего, по-видимому, роль амидной группы в трипептиде. Способность трипептидпиперазида образовывать комплекс по типу тетрапептида позволит в электровосстановленном белке подтвердить аминоацильную форму связи спектром поглощения ее медного комплекса. Сообщение XIII см. РЖХим, 1955, 40275.
Л. Акимова

36393. **О некоторых свойствах N-бензилированных пептидов I. Акимова Л. Н., Гаврилов Н. И.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1299—1303

Описаны синтез и некоторые свойства бензилдипептидов: N-бензилглицилфенилаланина (I), N-бензилаланилфенилаланина (II), N-бензилвалилфенилаланина (III), N-бензиллейцилфенилаланина (IV) и N-бензиллейцилвалина (V). I—V получены действием бензиламина на α-галоидоациламинокислоты. Указаны для I—V т. пл. в °С и выходы в %: I, 175 (из воды), 85; II, 235, 75; III, 168—169 (из воды), 60; IV, 139—140, 59; V, 196, 75. I, II и V дают положительную биуретовую р-цию с максим. поглощением в 620 *мμ*, III и IV дают положительную нингидринную р-цию. Аминокислотный состав III подтвержден хроматографически. У I—V определен азот $C_6H_5CH_2NH$-групп титрованием по Вильштеттеру. Описан синтез N-бензилангидридов аминокислот: N-бензил-(глицилфенилаланин)-ангидрида (VI), N-бензил-(лейцилвалин)-ангидрида (VII) и N-бензил-(лейцилфенилаланин)-ангидрида (VIII). VI получен нагреванием в нитробензоле I, выход 85%, т. пл. 175°. VII получен нагреванием V в гликоле (1 час), т. пл. 196° (из воды). VIII получен из IV при нагревании в нитробензоле, выход 60%, т. пл. 137—139°. VI—VIII дают положительную пикриновую реакцию.
Л. Акимова

36394. **О некоторых свойствах N-бензилированных пептидов. II. Акимова Л. Н., Гаврилов Н. И., Акимова А. А.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2268—2273

Описаны синтез и некоторые свойства бензилтрипептидов: N-дибензилглицилглицилглицина (I), N-бензиллейцилглицилглицина (II), N-бензилглицилаланилфенилаланина (III) и N-бензиллейцилаланилфенилаланина (IV). I получен из глицилглицина и хлорангидрида дибензилгликокола; т. пл. 245° (разл.). II, III и IV получали обработкой α-галоидоацилдипептидов бензиламином. Для II—IV указаны т. пл. в °С, выход в %: II, 235, 56; III, 221—222, 86; IV, 214, 61. I—IV дают положительную биуретовую р-цию с максим. поглощением на длине волны (в *мμ*) для I—IV 620, 550, 545, 545 соответственно. Для II—IV определен аминный азот титрованием по Вильштеттеру (в %) 4,20; 3,57; 3,14 соответственно. Исследована циклизация у I, III и IV. Найдено, что I при нагревании в гликоле и нитробензоле расщепляется с образованием дибензилгликокола и глицинангидрида. III и IV циклизуются в N-аминоацилдикетопиперазины: N-бензилглицил-(аланилфенилаланин)-ангидрид (V) и N-бензиллейцил-(аланилфенилаланин)-ангидрид (VI). V получен при нагревании III при т-ре 221—226° в течение 2,5 час. Плав, высушенный в вакууме над

H_2SO_4, растворен в миним. кол-ве C_2H_5OH и осажден абс. эфиром; выход 60%, т. пл. 230°. Электрофоретически однороден. Хроматограмма гидролизата (36 час.) дала гликокол, аланин и фенилаланин. Проведено электровосстановление **V** и после гидролиза на хроматограмме обнаружено пятно пиперазина. **VI** получен при нагревании **IV** при 225° в течение 2,5 час. Плав растворен в C_2H_5OH и осажден эфиром; т. пл. 238°. Хроматограммой подтвержден аминокислотный состав: лейцин, аланин и фенилаланин. Электровосстановлением обнаружен 2-метил-5-бензилпиперазин, который был получен также при электровосстановлении аланилфенилаланилангидрида. Л. Акимова

36395. Избирательное поглощение оптических антиподов белками. Часть III. Бредли, Бриндли (The selective absorption of optical antipodes by proteins. Part III. Bradley William, Brindley Richard A.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1622—1627 (англ.)

Синтезированы некоторые производные миндальной к-ты (I) и некоторые другие оксикислоты и изучено их взаимодействие с белками шерсти (БШ), а также с БШ модифицированными путем образования комплексов с анионами. 19 *г* этилового эфира *п*-окси-I и 32 *г* C_2H_5J нагревают в 200 *мл* ацетона и прибавляют 40 *г* прокаленного K_2CO_3 (1 час). Образовавшийся осадок гидролизуют 250 *мл* 4%-ного NaOH (1 час), подкисляют и экстрагируют эфиром; выход *п*-этокси-I 13 *г*, т. пл. 131° (из бзл.). Аналогично получен *п*-пентилокси-I, т. пл. 117—118° (из бзл.), *п*-гептилокси-I (**II**), т. пл. 98° (из бзл.), *п*-децилокси-I (**III**), т. пл. 105—106° (из бзл.). **III** получен также при нагревании 6,1 *г* HOC_6H_4CHO, 13,4 *г* $C_{10}H_{21}J$ и 10 *г* K_2CO_3 (5 час.). К холодному эфирному экстракту добавляют 6 *мл* HCl и через 12 час. упаривают, растворяют в спирте (4 *мл*) и эфире и насыщают сухим HCl (0—5°). Образовавшиеся кристаллы промывают эфиром, растворяют в 500 *мл* воды и выпавший этиловый эфир **III** нагревают 2 часа с 2,6 *г* Na в 50 *мл* спирта, после подкисления получают 5 *г* **III**. Аналогично получены *п*-додецилокси-I, т. пл. 108°, и *п*-гексадецилокси-I, т. пл. 111°. 2-дибензофурангликолевая к-та (**IV**) получена нагреванием (2 часа) в 33,4 *г* дибензофурана, 32 *г* $AlCl_3$ и 27,4 *г* этоксалилхлорида в 300 *мл* CS_2. Смесь вылита на лед и HCl и извлечена эфиром. Остаток после отгонки эфира нагревался в 4%-ном водно-спирт. (2 : 3) р-ре NaOH и после отгонки р-рителя было выделено 25 *г* 2-оксалодибензофурана, т. пл. 146° (из бзл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 228° (из сп.), который окислен 4%-ным р-ром $KMnO_4$ до **IV** с выходом ~70%, т. пл. 255° (из C_6H_5Cl). 2-нафтилгликолевая к-та получена из этилового эфира нагреванием с 5%-ным водно-спирт. р-ром NaOH, а затем с амальгамой Na; т. пл. 155—156° (из толуола). Р-р 27 *г* антрацена в 1,5 *л* $C_6H_5NO_2$ перемешивают 0,5 часа при 0° с 50 *г* безводн. $AlCl_3$, прибавляют р-р 21 *г* этоксалилхлорида в 20 *мл* $C_6H_5NO_2$, перемешивают 4 часа и через ~12 час. обрабатывают льдом и HCl. Р-р перегоняют с паром, осадок (А) кипятят с 10%-ным NaOH. Из фильтрата выпадает Na-соль (33 *г*), подкислением 1 *г* которой получено 0,85 *г* 9-оксалоантрацена, т. пл. 186° (разл.; из толуола); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 240° (из сп.). При обработке осадка А эфиром получен 9-этоксалилантрацен (**V**), т. пл. 90°. 12 *г* **V** нагревают при 100° 24 часа с 10 *г* $Al(OC_3H_7$-*изо*$)_3$ в 100 *мл* *изо*-C_3H_7OH, выпаривают, обрабатывают HCl и экстрагируют эфиром. Эфирный р-р упаривают и остаток кипятят 2 часа с 5%-ным водно-спирт. р-ром NaOH, упаривают и подкисляют; выход гемигидрата 9-антрилгликолевой к-ты (**VI**) 10 *г*, т. пл. 104—106° (из толуола); моногидрат, т. пл. 116° (из этилацетата-петр. эф.). Обработкой горячего водн. р-ра 30 *г* Na-соли **VI** амальгамой Na получено 24 *г* 9,10-дигидро-9-антрилгликолевой к-ты, т. пл. 204—205° (из толуола). 18,5 *г* пирена в 150 *мл* CS_2 перемешивают с 30 *г* $AlCl_3$ и 13 *г* этоксалилхлорида 1 час при ~20°, 3 часа при кипении и 12 час. при ~20°, обрабатывают льдом, оттоняют CS_2 и нагревают с водно-спирт. NaOH; выход Na-соли 3-пиренглиоксиловой к-ты (**VII**) 14 *г*, т. пл. 138°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 231° (из сп.); этиловый эфир, т. пл. 81° (из петр. эф.). 8 *г* **VII** в 100 *мл* *изо*-C_3H_7OH кипятят 24 часа с $Al(OC_3H_7$-*изо*$)_3$, упаривают, подкисляют HCl и экстрагируют эфиром. Эфирный р-р упаривают, остаток нагревают с водно-спирт. NaOH и подкисляют, получают 3-пиренилгликолевую к-ту, т. пл. 174° (разл.; из *о*-$C_6H_4Cl_2$). Избирательность поглощения (+)-I при обработке БШ H_2SO_4 резко снижается. Однако способность избирательно поглощать (+)-I обратимо восстанавливается после отмывания SO_4^{2-}. Уменьшение степени избирательности поглощения оптич. антиподов **I** и **II** пропорционально кол-ву 1-*п*-сульфофенилазо-2-нафтола, абсорбированного на БШ. Избирательность поглощения оптич. антиподов **II** и *м*-нитро-I снижается при предварительной обработке БШ 5-(2,4-динитроанилино)-2-*п*-бензосульфоновой к-той. Высказано предположение об избирательном поглощении оптич. антиподов NH_4-группами БШ, которые могут связываться с анионами H_2SO_4 и арилазосульфокислот. Часть II см. РЖХим, 1954, 12876.

У. Хургин

36396. О расщеплении рацематов эфиров пептидов. Сообщение II. Расщепление рацемата -глицил-аминомасляной кислоты. Лоссе (Racematspaltung der DL-Glycylaminobuttersäure. Losse Günter), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1919—1922 (нем.)

DL-Глициламиномасляная к-та (DL-**I**) в виде ее бензилового эфира (**II**) разделена на оптич. антиподы с помощью дибензоил-D-винной к-ты (**III**). Из L-**II** синтезирована L-α-аминобутирилглицил-L-α-аминомасляная к-та (**IV**). 16 *г* **II** (хлоргидрат **II** получен из **I** и $C_6H_5CH_2OH$ с HCl, выход 67%, т. пл. 182—184°) и р-р 23,5 *г* **III** в 45 *мл* абс. CH_3OH оставляют на 2 дня; выпадает 16,2 *г* кислого дибензоил-D-тартрата L-**II**, выход 10,8 *г*, т. пл. 163—165° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D - 75{,}0°$ (*c* 0,37; сп.). Из упаренного маточного р-ра абс. эфиром осаждают 15,8 *г* кислого дибензоил-D-тартрата D-**II**; после перекристаллизации из спирта выход 9,2 *г*. Суспензию тартрата в абс. спирте насыщают HCl и эфиром осаждают хлоргидрат L-или D-**II** (выход ~100%), переведенные действием NH_3 в $CHCl_3$ в L- или D-**II**, которые омылены 0,37 н. $Ba(OH)_2$ (5 мин., 20°) в L- или D-**I**, выход 70—80%. Таким образом получены хлоргидрат L-**II**, т. пл. 167—169° (из сп.), $[\alpha]^{21}D + 35{,}8°$ (*c* 3,22; CH_3OH); хлоргидрат D-**II**, т. пл. 166—167°, $[\alpha]^{21}D + 34{,}2°$ (*c* 3,14; CH_3OH); L-**II**, $[\alpha]^{20}D - 26{,}8°$ (*c* 7,53; сп.); D-**II**, $[\alpha]^{19}D + 27{,}4°$ (с 11,8; сп.); L-**I**, т. пл. 217—219°, $[\alpha]^{20}D - 28{,}7°$ (*c* 1,81; вода); D-**I**, т. пл. 219—221°, $[\alpha]^{20}D + 27{,}2°$ (*c* 2,12; вода). Разделение метилового или этилового эфира **I** (хлоргидрат получен из **I** с выходом 82%, т. пл. 138—139°) дает худшие результаты. Из хлоргидрата L-**I** ($[\alpha]^{21}D + 13{,}6°$, *c* 0,98; вода) действием $COCl_2$ в тетрагидрофуране (ТГФ) получен ангидрид N-карбокси-L-α-аминомасляной к-ты (**V**), т. пл. 72—74° (из ТГФ и диоксана-петр. эф.). 0,7 *г* **V** в ТГФ, 1,1 *г* L-**II** и 0,5 *г* триэтиламина в $CHCl_3$ смешивают при т-ре —80° и оставляют на 8 час.; получают **IV**, т. пл. 239—241°, $[\alpha]^{21}D + 14{,}3°$ (*c* 1,72; вода). Все т-ры плавления исправлены. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 21510.

С. Аваева

36397. Синтез пептидов. III. Сообщение 17. Виланд, Хейнке (Peptid-Synthesen III. 17. Mitteilung. Wieland Theodor, Heinke Bärbel), Angew. Chem., 1957, 69, № 11, 362—371 (нем.)

Обзор работ по синтезу пептидов, начиная с 1954 г. (см. РЖХим, 1955, 49066). Рассматривают различные способы защиты по N, S, O и карбоксилу, способы активирования карбоксильной группы (ангидриды с карбоновыми и неорганич. к-тами; эфиры аминокислот с фенолами и тиофенолами и другие активные эфиры; активные амиды), применение новых водоотнимающих средств (дициклогексилкарбодиимид и алкоксиацетилены), способы получения полипептидов поликонденсацией различных производных аминокислот, методы синтеза циклич. пептидов. Библ. 92 назв. Сообщение 16 см. РЖХим, 1958, 18146. С. Аваева

36398. **Спектрофотометрическое изучение производных нуклеиновых кислот и их аналогов как функций pH. IV. О структуре оротидина. Изучение N-метилированных оротовых кислот. Фокс, Юн, Уэмпен** (Spectrophotometric studies of nucleic acid derivatives and related compounds as a function of pH. IV. On the structure of orotidine. A. study of N-methylated orotic acids. Fox Jack J., Yung Naishun, Wempen Iris), Biochim. et biophys. acta, 1957, **23**, № 2, 295—305 (англ.)

Для определения положения остатка сахара в оротидине (I) синтезированы 1-метил-(II), 3-метил-(III) и 1,3-диметил-(IV)-оротовые к-ты и изучены их спектры поглощения в УФ-области в зависимости от pH. Поглощение I в УФ-области при различных значениях pH аналогично поглощению II в этих же условиях. При периодатном титровании I расходуется 1 моль $NaJO_4$ и не выделяется HCOOH. На основании этих данных сделан вывод, что I (а также оротидин-5-фосфат) является 1-D-рибофуранозилурацил-6-карбоновой к-той. 5 *г* 1,6-диметилурацила в 200 *мл* воды и 50 *мл* конц. NH_4OH нагревают с 78 *г* $K_3[Fe(CN)]_6$ (7 час., 50—70°), добавляют еще 25 *мл* NH_4OH, упаривают и разбавлением нейтр. р-ра выделяют амид II, выход 2 *г*, т. пл. 327° (разл.; из воды). 8,8 *г* амида II гидролизуют 500 *мл* 0,2 н. KOH (100°) и выделяют II подкислением конц. HCl, выход 85%, т. пл. 273—275° (разл.; из воды). II упаривают с HNO_3 (*d* 1,5) при 65°, добавлением воды выделяют 1-метил-5-нитроурацил, выход 60%, т. пл. 258—260° (из воды). III при нагревании до 310° (10 мин.) превращается в 3-метилурацил, т. пл. 174—176° (из (CH_3OH)). Аналогично II из 2,7 *г* 1,3,6-триметилурацила (25 *мл* конц. NH_4OH, 50 *мл* воды и 31 *г* $K_3[Fe(CN)]_6$) с последующей экстракцией спиртом получают амид IV, выход 1,5 *г*, т. пл. 239° (разл.; из сп.). 0,85 *г* II, 10 *мл* 1 н. NaOH и 1 *мл* $(CH_3O)_2SO_2$ нагревают до растворения (100°), добавляют 1 н. NaOH до pH ~8,5, нагревают (100°, 25 мин.), упаривают в вакууме до ~1 *мл* и выделяют IV конц. HCl, т. пл. 149—151° (из 25%-ной HCl). IV превращается в 1,3-диметилурацил при нагревании до 220° (15 мин.). Метилированием оротовой к-ты (0,04 моля) диметилсульфатом (0,15 моля) (0,24 моля NaOH) получают III, т. пл. 306—311°. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 22781. З. Шабарова

36399. **Синтез 2′-дезоксиуридина. Браун, Парихар, Рис, Тодд** (The synthesis of 2′-deoxyuridine. Brown D. M., Parihar D. B., Reese C. B., Todd Alexander), Proc. Chem. Soc., 1957, Nov., 321 (англ.)

5′-O-ацетил-2′-O-толуол-*п*-сульфанилуридин превращают в присутствии NaJ (ацетилацетон, 100°, 2,75 часа) с колич. выходом в 2′-дезокси-2′-йодпроизводное (т. пл. 167°), из которого восстановлением ($Pd/BaSO_4$) и деацетилированием получают с хорошим выходом 2′-дезоксиуридин (I), т. пл. 167°. I не дает депрессии т-ры плавления с природным I и имеет ту же хроматографич. характеристику и спектр поглощения в ИК-лучах. З. Шабарова

36400. **Новый синтез абутовой кислоты. Харгривс, Мак-Гукин, Робертсон** (A new synthesis of abutic acid. Hargreaves K. R., McGookin A., Robertson Alexander), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 5093—5094 (англ.)

Из 6 *г* 3,4-диметоксифенола и 6 *г* C_2H_5OCOCN по методу Гёша получен этиловый эфир 2-окси-4,5-диметоксифенилглиоксиловой к-ты (I), выход 6,5 *г*, т. пл. 101° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 172° (из этилацетата-петр. эф.). При кипячении 3 *г* I с 2,5 *г* $BrCH_2COOC_2H_5$ и 10 *г* K_2CO_3 в 30 *мл* ацетона (18 час.) образуется этиловый эфир 2-(этоксикарбонилметокси)-4,5-диметоксифенилглиоксиловой к-ты (II), выход 2 *г*, т. пл. 104° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 201° (из этилацетата). Кипячением 1,5 *г* II + CH_3ONa (из 0,15 *г* Na) в сухом спирте (45 мин.) получен неполный этиловый эфир абутовой к-ты (III к-та), выход 1,1 *г*, т. пл. 209° (из этилацетата), который гидролизован горячим 8%-ным водн. р-ром NaOH с образованием III, т. пл. 264° (из этилацетата), полученной ранее окислением ротеноновой к-ты (Takei и др., Ber., 1932, 65, 1041). Д. Чернышева

36401. **Аминоацильные производные нуклеозидов. I. Синтез N_6-аминоацильных и N_6-пептидных производных 3-β-*d*-глюкопиранозилцитозина. Шабарова З. А., Соколова Н. И., Прокофьев М. А.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 10, 2891—2897

Для изучения свойств аминоацильных производных нуклеозидов осуществлен синтез аминоацильных и пептидных производных цитозинового нуклеозида (3-β-*d*-глюкопиранозилцитозина) (I). При ацилировании 3-β-*d*-тетраацетилглюкопиранозилцитозина (II) смешанными ангидридами карбобензокси-(кбз)-аминокислот и кбз-пептидов образуются N_6-(кбз)-аминоацильные и N_6-кбз-пептидные производные II. II получают ацетилированием I до пентаацетильного производного (Hilbert G. E., Jansen E. F., J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 60) с последующим гидролизом ацетамидной связи (нагревание со спиртом в присутствии конц. HCl 60 мин.). К р-ру 0,078 *г* кбз-фенилаланина в 3 *мл* $CHCl_3$ добавляют 0,06 *мл* трибутиламина и 0,024 *мл* хлоругольного эфира (0°), через 15 мин. (0°) добавляют р-р 0,125 *г* хлоргидрата II (т. пл. 202°) в 5 *мл* $CHCl_3$ и 0,06 *мл* трибутиламина, помещают в вакуум на 15—20 мин., оставляют на ~12 час., промывают 0,1 н. NaOH, 0,1 н. HCl и добавлением петр. эфира высаживают N_6-кбз-фенилаланил-3-β-D-тетраацетилглюкопиранозилцитозин, выход 55%, т. разл. 143—145°. Аналогично получают (приведены выход в %, т. разл. в °C) производные II с кбз-глицином, 34, 119—121; кбз-валином 26, 92; кбз-валилглицином (III), 40, 120—123; кбз-валилфенилаланином (IV), 40, 128—130 (из $CHCl_3$, петр. эф.); кбз-валиллейцином (V), 15, 112; кбз-фенилаланилглицилглицином, 42, 139—140; фталилглицином, 60, 152—154 (из бзл. с петр. эф.). Приводятся $\lambda_{макс}$ полученных N_6-аминоацильных и N_6-пептидных производных II в УФ-части спектра. Получены метиловые эфиры III (т. пл. 128°), IV (т. пл. 146°) и V (т. пл. 112°). З. Шабарова

36402. **Синтез полифосфатов аденозина, содержащих P^{32}. Лоуэнстейн** (The preparation of ^{32}P-labelled adenosine polyphosphates. Lowenstein J. M.) Biochem. J., 1957, **65**, № 1, 197—203 (англ.)

Для синтеза полифосфатов аденозина (APP*, APPP*, APPPP), содержащих P^{32}, используют р-цию между АМФ, АДФ и АТФ и $H_3P^{32}O_4$ и $H_4P_2^{32}O_7$ без применения носителя) в присутствии дициклогексилкарбодиимида (I). 0,03 *мл* $H_3P^{32}O_4$ (содержащих 1 *мкюри*/10 *мл*) упаривают досуха, добавляют 10 *мг* АМФ, 0,5 *мл* смеси пиридин-вода (10 : 1) и 0,2 *г* I, встряхивают 24 часа, добавляют 1 *мл* воды, встряхивают 1 мин., центрифугируют, экстрагируют эфиром (2 × 7 *мл*),

водн. р-р наносят на бумагу (ватман 3) полосой 20 *см* и хроматографируют в системе изопропиловый эфир — 90%-ная HCOOH (3 : 2) (восходящ.), отрезают ту часть бумаги, которая содержит неорганич. Р и хроматографируют нуклеотиды в системе изомасляная к-та — 1 н. NH_3 — 0,1 *М* р-р этилендиаминтетрауксусная к-та (60 : 36 : 1) (нисходящ.); хроматограмму промывают эфиром и экстрагируют АРР* ледяной водой, р-р сохраняют при 0°. Аналогично получают АРРР* (из АДФ и $H_3P^{32}O_4$), АРР*Р* (из АМФ и $H_4P_2^{32}O_7$) и АРРРР (из АТФ и $H_3P^{32}O_4$). Приведен улучшенный метод получения **I**. З. Шабарова

36403. Дальнейшее изучение химического строения «хиочевой кислоты». Тамура (Further studies on the chemical structure of «Hiochic acid». Tamura Gakuzo), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, **21**, № 3, 202—203 (англ.)

Лактон природной хиочевой к-ты является (—)-β-окси-β-метил-δ-валеролактоном (**I**). β-окси-β-метилглутаровый альдегид р-цией Тищенко с $Al(\textit{изо}\text{-}C_3H_7O)_3$ превращен в (±)-**I**, т. кип. 145—150°/5 *мм* (т-ра бани), $n^{20}D$ 1,473. Установлена идентичность (±)-**I** и дивалоновой к-ты. Приведены кривые ИК-спектров **I** и (±)-**I**. Л. Нейман

36404 Строение стеркулевой кислоты. Брук, Смит (Structure of sterculic acid. Brooke D. G., Smith J. C.), Chemistry and Industry, 1957, № 46, 1508—1509 (англ.)

Приводятся литературные данные, подтверждающие строение стеркулевой к-ты как производного циклопропена. Действием $N_2CHCOOC_2H_5$ (**I**) на метиловый эфир стеароловой к-ты (**II** к-та) получен метиловый эфир ω-(2-*н*-октил-3-карбэтоксициклопропен-1-ил)-октановой к-ты (**III**), т. кип. 175°/0,05 *мм*, $n^{16}D$ 1,4657. Аналогичная р-ция **I** с $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_3$ приводит к метиловому эфиру ω-(2-*н*-октил-3-карбэтоксициклопропил)-октановой к-ты (**IV**). Продукт взаимодействия CH_2N_2 и **II** (см. РЖХим, 1955, 49070), вероятно, представляет собой метиловый эфир **II**. Приведены данные ИК-спектров **III** и **IV**. Л. Нейман

36405. Компоненты молодых листьев тябохиба. V. Синтез α,β-дибензил-γ-бутиролактона. VI. Синтез α-пиперонилиден-α-пиперонилянтарного ангидрида. Масумура (Masumura M.), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **76**, № 12, 1381—1383; **77**, № 3, 497—500 (японск.)

V. Синтезирован α,β-дибензил-γ-бутиролактон (**I**), близкий по строению к природным лактонам (L-хинокинину и др.). 4 *г* CH_3SH в 50 *мл* безводн. C_6H_6 перемешивают 5 час. с 0,5 *г* Na, добавляют р-р 3 *г* ангидрида *цис*-α,β-дибензилянтарной к-ты (**II** к-та), оставляют на сутки, извлекают р-ром соды, щел. р-р подкисляют, извлекают C_6H_6, удаляют C_6H_6, растворяют в спирте, доливают воду до помутнения, при стоянии получают монометиловый эфир **II** (**IIa**), выход 3,6 *г*, т. пл. 131,5—132,5° (из 80%-ного сп.). 2 *г* **IIa** в 30 *мл* безводн. эфира этерифицируют при —5° CH_2N_2 из 1,8 *г* $CH_3N(NO)CONH_2$, через 2 часа промывают содой, получают монометиловый монотиометиловый эфир **II** (**III**), выход 2 *г*, т. пл. 63,5—64,5° (из петр. эф.). 1,5 *г* **III** в 50 *мл* спирта перемешивают 3 часа с 10 *г* скелетного Ni, фильтруют, удаляют спирт, остаток кипятят 2 часа с 50 *мл* 5%-ного NaOH, подкисляют, нагревают 20 мин., извлекают $CHCl_3$, получают 0,15 *г* **I**, т. пл. 80,5—81° (из сп.). **I** обладает *цис*-конфигурацией, что подтверждено ИК-спектром.

VI. 10 *г* пиперонилиденянтарной к-ты в 1 *л* 0,5%-ного NaOH восстанавливают 840 *г* 5%-ной NaHg 8 час., подкисляют HCl (к-той), упаривают, выход пиперонилянтарной к-ты (**IV**) 6,2 *г*, т. пл. 138—139° (из воды). 2 *г* **IV** кипятят 15 мин. с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$, получают 1,4 *г* ангидрида **IV** (**V**), т. пл. 151—152°. 1 *г* **V** вносят постепенно в 10 *мл* охлажд. конц. H_2SO_4, через 30 мин. (~20°) разлагают ледяной водой, получают 0,6 *г* 6,7-метилендиокси-3-карбокситетралона, т. пл. 232—233° (разл.; из сп.-этилацетата); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 221—222° (разл.); фенилгидразон, т. пл. 289—290° (разл.). 3 *г* **IV** этерифицируют (безводн. CH_3OH, HCl-газ, нагревание на водяной бане 1 час) и получают 2,2 *г* диметилового эфира **IV** (**VI**), т. кип. 164—165°/1 *мм*. К р-ру 1 *г* Na в 15 *мл* безводн. спирта добавляют по каплям р-р 8 *г* **VI** и 4 *г* пиперонала в 10 *мл* безводн. эфира, кипятят 3 часа, к эфир. р-ру добавляют 6 *мл* 33%-ного NaOH, кипятят 1,5 часа, подкисляют HCl, C_6H_6 извлекают 1 *г* α-пиперонилиден-α'-пиперонилянтарной к-ты (**VII**), т. пл. 162—163,5°. Аналогично **V** (кипячение 5 час.) из 0,2 *г* **VII** получено 0,17 *г* α-пиперонилиден-α'-пиперонилянтарного ангидрида (**VIII**), т. пл. 117,5—118° (из сп.-эф.). Строение **VIII** подтверждено сравнением его ИК-спектра с ИК-спектрами α,α'-дибензилянтарного ангидрида, α,α'-дибензилиденянтарного ангидрида, α-бензилиден-α'-бензилянтарного ангидрида и α,α'-дипиперонилянтарного ангидрида. Сообщение IV см. РЖХимБх, 1958, 12435. Л. Яновская

36406. О строении C_{27}-фтиеновой кислоты. Кэзон, Уршелер, Аллен (Concerning the structure of C_{27}-phthienoic acid. Cason James, Urscheler Hans-Ruedi, Allen C. Fraeman), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1284—1285 (англ.)

Озонолизом 2,4-диметилдокозен-2-овой к-ты (—14°, хлф.) с последующим окислением Ag_2O получены 2-метилэйкозановая к-та, выход 60%, и смесь эйкозанона-2 и эйкозанола-2 в соотношении 3 : 1. При аналогичном озонолизе 743 *мг* описанной ранее (РЖХимБх, 1957, 26337) C_{27}-фтиеновой к-ты (**I**) выделено 282 *мг* C_{24}-кислоты (**II**), т. пл. 39—43°, $[\alpha]^{31}D$ +4,96° (ср. РЖХим, 1955, 5534; 1958, 8179) и 302 *мг* нейтр. в-в, из которых хроматографированием на Al_2O_3 получены, по-видимому, C_{23}-кетоспирт (**III**), C_{23}-кетон (**IV**), а также C_{16}-дикетон (**V**) и спирт. фракция, выходы соответственно 63, 28, 21 и 59 *мг*. Для **I** принимается строение *транс*-2,4-диметил-13-*н*-амилэйкозен-2-овой к-ты. Приведены данные хроматографирования в газовой фазе на силиконовой смазке метилового эфира **II**, метилового эфира 2,4-диметилдокозановой к-ты (оба при 245°), **III IV**, **V** и ряда синтетич. кетонов (180—220°). Д. Чернышева

36407. Изучение эфирного масла *Artemisia Capillaris*. V. Синтез капиллена. Харада, (Harada Rokuro). Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 7, 1031—1033 (японск.)

Синтезирован 1-фенилгексадиин-2,4 (**I**), идентичный природному капиллену. К р-ру C_2H_5MgBr (из 1,4 *г* Mg и 6,2 *г* C_2H_5Br в 20 *мл* эфира) за 30 мин. добавляют 6,6 *г* 3-фенилпропина-1 в 10 *мл* эфира и кипятят 2 часа. Образуется $C_6H_5CH_2C{\equiv}CMgBr$, к которому без выделения при —10° добавляют 0,35 *г* безводн. $CoCl_2$ и за 40 мин. 9 *г* $CH_3C{\equiv}CJ$ в 10 *мл* эфира, оставляют на 20 час. при 15°, нагревают 1 час при 30°, разлагают льдом и 2 н. H_2SO_4. Эфирный р-р разгоняют в вакууме, фракцию с т. кип. 105—115° хроматографируют в петр. эфире на Al_2O_3, промывают 20 *мл* и затем 60 *мл* вымывают 0,1 *г*, т. пл. 0—1°, n^7D 1,5859. Приведена кривая ИК-спектра **I**. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 14710. Н. Швецов

36408. Изучение α-липоевой кислоты и родственных веществ. VI. Реакция этиловых эфиров *dl*-S^6- и S^8-моноацетилдигидро-α-липоевых кислот с аминами. Накано, Сано (Nakano Jsamu, Sano Mitsuji), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 7, 820—821 (японск.; рез. англ.)

Исследовалось деацетилирование диацетата S^6- и S^8-моноацетатов этилового эфира дигидро-α-липоевой

к-ты (I, II, III) анилином и бензиламином (IV) в диметилформамиде (V). CH_3CO-группа при S^6 связана прочнее, чем при S^8, и из I образуется II, а III деацетилируется легче, чем II. 18 *г* I (РЖХим, 1957, 77229) оставляют на 5 суток при 20° с 10,7 *г* анилина в 18 *мл* V. Получают 6,2 *г* II, т. кип. 150—153°/0,1 *мм*, $n^{18}D$ 1,5043. 2 *г* II или III в 2 *мл* V оставляют на 7 суток с 1 молем анилина или IV и степень деацетилирования определяют по выходу ацетанилида или бензилацетамида. Приведены выходы этих в-в: из II с анилином 11%, с IV 62%, из III с анилином 51%, с IV 74,5%. Образовавшийся этиловый эфир дигидро-α-липоевой к-ты омыляют, обрабатывают CH_2N_2 и бензгидриламином, выделяют соль *dl*-диметилдигидро-α-липоевой к-ты. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 21636.

Н. Швецов

36409. **Химическое изучение *Tectona grandis* Linn. Часть I. Выделение 3-окси-2-метилантрахинона. Паванарам, Роу** (Chemical examination of *Tectona grandis* Linn. Part I. Isolation of 3-hydroxy-2-methyl anthraquinone. Pavanaram S. K., Row L. Ramachandra), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 9, B409—B411 (англ.)

Из древесины *T. grandis* петр. эфиром извлечены 2-метилантрахинон — «тектохинон» (I) и 3-окси-2-метилантрахинон (II); ацетат II, т. пл. 184—185°. Последующей экстракцией древесины эфиром и ацетоном получены I, II и бесцветное в-во (III), т. пл. 223—225° (из сп.); ацетат III, т. пл. 174—175° (из сп.).

А. Краевский

36410. **Структура понканетина (Дополнение). Мацуура** (Matsuura) Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 6, 702 (японск.)

В дополнение к прежней работе (РЖХимБх, 1957, 26495) установлено, что 4′,5,6,7,8-пентаметоксифлаванон (I), полученный синтетически, имеет т. пл. 108,5—109,5°, и не идентичен понканетину (II); 4′,5,6,7,3-пентаметоксифлавон (III), т. пл. 152,5—153,5°, полученный из I, по смешанной т-ре плавления оказался идентичным II. Таким образом, II является III, а не I, как было принято ошибочно ранее (см. ссылку выше).

Л. Яновская

36411. **Выделение и идентификация флавондипентозида из листьев *Prunus spinosa*. Хёрхаммер, Эндрес, Вагнер, Рихтхаммер** (Isolierung und Identifizierung eines Flavondipentosides aus den Blättern von *Prunus spinosa*. Hörhammer L., Endres L., Wagner H., Richthammer F.), Arch. Pharmazie, 1957, **290**, № 7, 342—348 (нем.)

Экстракцией петр. эфиром и $CHCl_3$ из листьев *Prunus spinosa* удаляют значительную часть воска, пигментов, сапонинов и таннина; после высушивания листьев извлекают CH_3OH, экстракт сгущают и из водн. остатка удаляют пектины и другие балластные в-ва эмульгированием экстракта $CHCl_3$ и испарением $CHCl_3$ из эмульсии на водяной бане; после отделения осадка и обработки фильтрата эфиром выделяется кемпферол-3-рамно-4′-арабинозид (I), выход 0,4%, т. пл. 216—217° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —250° (CH_3OH). При колич. гидролизе I 2%-ной HCl образуются на 1 молю кемпферола (II), L-рамнозы (III) и L-арабинозы (IV). Для идентификации II превращают в тетраацетилпроизводное, т. пл. 178—181°, III и IV разделяют на основании различной растворимости их фенилозазонов в воде. Для выяснения положения III и IV р-р I в ацетоне кипятят 30 час. с $(CH_3)_2SO_4$ и K_2CO_3; продукт р-ции выделяют выпариванием и разбавлением водой, растворяют в ацетоне и гидролизуют нагреванием с 2%-ной HCl, получают 5,7-диметиловый эфир II (V), т. пл. 276—278° (из водн. CH_3OH). Отсюда следует, что III и IV присоединены в двух местах молекулы I; одна из них связана с OH у $C_{(3)}$. На это указывает УФ-спектр I (данные приведены) и положительная р-ция цирконом и лимонной к-той (РЖХим, 1955, 34790). Из сопоставления с синтетич. V следует, что I это 3,4′-кемпферолдипентозид. Для выяснения структуры I проведен его частичный гидролиз хим. и энзиматич. путями. Действием гидролазы (из *Aspergillus oryzal*) получают кемпферол-3-рамнозид, т. пл. 172—174°; этим доказано, что III связана с OH- у $C_{(3)}$ молекулы II, для IV остается положение $C_{(4)}$. Частичный гидролиз I 4%-ной HCOOH или эмульсином приводит в обоих случаях к получению кемферол-4′-арабинозида (VI) (в эксперим. части: кемферол-4′-рамнозида), т. пл. 230—233° (из эф.-воды). При последующем гидролизе VI найдены II, IV, а также III.

А. Лютенберг

36412. **Строение криптостробина и стробопинина — флаванонов, полученных из древесины *Pinus strobus*. Мацуура** (The structure of cryptostrobin and strobopinin, the flavanones from the heartwood of *Pinus strobus*. Matsuura Shin), Pharmac. Bull., 1957, **5**, № 3, 196—198 (англ.)

Природный криптостробин идентифицирован как 5,7-диокси-8-метилфлаванон (I), синтезированный конденсацией 2-окси-3-метил-4,6-дибензилоксихалкона и бензальдегида в водно-спирт. р-ре KOH в 2′-окси-3′-метил-4′,6′-дибензилоксихалкон, выход 76,7%, т. пл. 153,5° (из CH_3COOH), циклизованный кипячением (70 час.) с спирт. р-ром H_3PO_4 в 5,7-дибензилокси-8-метил-флаванон, выход 11,1%, т. пл. 128° (из сп.), дебензилированный в смеси спирт-CH_3COOH в присутствии Pd/C в I, выход 77%, т. пл. 202—203° (из разб. CH_3COOH). I количественно метилирован CH_3J в 5-окси-7-метокси-8-метилфлаванон, т. пл. 143° (из сп.), ацетат которого, т. пл. 152° (из разб. сп.), бромированием в $CHCl_3$ и дегидробромированием спирт. р-ром KOH превращен в 5-окси-7-метокси-8-метилфлавон (II), выход 42,9%, т. пл. 230—230,5° (из сп.), синтезированный иначе из бензоильного производного 2-окси-3-метил-4,6-диметоксиацетофенона, т. пл. 131° (из сп.), изомеризованного нагреванием (30 мин., 110)° с $NaNH_2$ в ксилоле в ω-бензоил-2-окси-3-метил-4,6-диметоксиацетофенон, выход 75%, т. пл. 127° (из сп.), циклизованный горячей смесью $CH_3COOH — H_2SO_4$ в 5,7-диметокси-8-метилфлавон, выход 93,2%, т. пл. 231° (из CH_3OH), деметилированный нагреванием с $AlCl_3$ в $C_6H_5NO_2$ в II, выход 74,3%. Изомерный I стробопинин, по-видимому, является 5,7-диокси-6-метилфлаванононом.

Л. Щукина

36413. **Реакция между лапахенолом и 2,4-динитрофенилгидразином. Ливингстон, Уотсон** (The reaction between lapachenole and 2:4-dinitrophenylhydrazine. Livingstone R., Watson R. B.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1509—1512 (англ.)

Изучен механизм р-ции образования 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ) ряда замещ. 6,6-диметилнафто-(1′,2′-2,3)-пирана (Ia—г) и 2,2-диметилхромена (IIa—в). С этой целью синтезированы 2,2-диметил-

I, II, III

Ia R = OCH_3, R′ = H; **б** R = R′ = H, **в** R = Cl, R′ = H; **г** R = H R′ = CH_3; **IIa** R = R′ = H; **б** R = H, R′ — OCH_3; **в** R = OCH_3 R′ = H; **IIIa** R = H, **б** R = OCH_3

(IIIa), 2,2-диметил-6-метокси-7,8-бензохроманон -4 (IIIб) и 2,2-диметилхроманон-4 (IV); показано, что ДНФГ Ia (т. пл. 293—296°) идентичен ДНФГ IIIб, ДНФГ Iб (т. пл. 279—280°) идентичен ДНФГ IIIa и ДНФГ IV идентичен ДНФГ IIa (т. пл. 215—216°). 5,25 *г* α-нафтола (V), 3,5 *мл* 3-метил-2-бутеноилхлорида и Mg кипятят в 30 *мл* C_6H_6 1 час и получают 1-

нафтил-β,β-диэтилакрилат (**VI**), т. кип. 191—194°/13 *мм*, выход 4,33 *г*, т. пл. 46—47°. 4,33 *г* **VI** и 4,5 *г* $AlCl_3$ нагревают при 140—150° 2,5 часа и получают 0,77 *г* **IIIa**, ДНФГ, т. пл. 279—280° (из бзл.). 14,4 *г* **V** и 13 *мл* хлорангидрида изовалериановой к-ты кипятят 1 час и получают 10 *г* 1-нафтилизовалерата (**VII**), т. кип. 178°/12 *мм*, 10 *г* **VII** нагревают с 10 *г* $AlCl_3$ 2 часа при 100°, 1 час при 120° и получают 1-оксиизовалерилнафталин, т. пл. 63—64°; ДНФГ, т. пл. 242—244°. Р-р 0,05 моля 7,8-бензокумарина в 200 *мл* C_6H_6 прибавляют к реактиву Гриньяра из 0,17 моля CH_3J, 0,17 *г-атома* Mg и 50 *мл* эфира, смесь кипятят 1 час, через 24 часа разлагают 150 *мл* 22%-ного р-ра NH_4Cl и получают **Iб**, выход 55%, т. кип. 172—176°/15 *мм*; пикрат, т. пл. 123—125°; аналогично из 4-метил-7,8-бензокумарина получен **Iг**, выход 75%, т. кип. 182—184°/15 *мм*; пикрат, т. пл. 124—125°; из 6-хлор-7,8-бензокумарина — **Iв**, выход 33%, т. кип. 168—170°/15 *мм*, т. пл. 52—54°; из 7-метоксикумарина — **IIб**, выход 44%, т. кип. 140—141°/16 *мм*, $n^{23}D$ 1,5548; из 6-метоксикумарина — **IIв**, выход 47%, т. кип. 132—136°/15 *мм*, $n^{19}D$ 1,5558. Т. Краснова

36414. Взаимопревращения халконов и флаванонов со строением типа флороглюцина. Симокорияма (Interconversion of chalcones and flavanones of a phloroglucinol-type structure. Shimokoriyana Masami), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 15, 4199—4202 (англ.)

Исследовано превращение природных флаванон-7-глюкозидов (ФГ) флороглюцинового типа: нарингина (**I**), понкирина (**II**), гесперидина (**III**), изосакуранина (**IV**) в соответствующие халконглюкозиды (ХГ)

$[C_{12}H_{21}O_9]$–O–(флаванон) (ФГ) ⇌ $[C_{12}H_{21}O_9]$–O–C₆H₃–CO–CH=CH–C₆H₄ (ХГ)

под влиянием к-т и ферментов. Изучено равновесие сдвигающееся вправо в кислых р-рах. Определена константа скорости превращения, являющегося р-цией первого порядка. После нагревания 1 *г* **IV-ФГ** с р-ром 2 *г* KOH в 4 *мл* воды в течение 2 мин. р-р подкисляли 20%-ной HCl-к-той; выделено 0,55 *г* **IV-ХГ**. Нагреванием 1 *г* **IV-ХГ** с р-ром 0,3 *г* CH_3COONa в 3 *мл* воды получен **IV-ФГ**. При действии на 0,5 *г* **IV-ХГ** в 25 *мл* воды р-ром фермента из кожуры *Citrus aurantium* при 30° в течение 3—4 дней получен **IV-ФГ**. Все три типа изомеризации проведены для **I**, **II**, **III** и **IV**. Предположено, что ХГ могут служить промежуточным звеном при биогенезе ФГ. Г. Зарубинский

36415. Образование γ-лактона L-α-аллокаиновой кислоты. Хондзё (Honjo Mikio), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 6, 701 (японск.)

При длительном нагревании L-α-каиновой к-ты с HBr образуется γ-лактон (I), т. пл. 284° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ — 6° (*c* 0,5; вода), R_f 0,43 (CH_3COOH-бутанол-вода, 1:4:5), характеризован ИК-спектром. Тот же **I** образуется

$CH(CH_3)_2$; HN; HOOC; CO; CH_2 **Ia**

в аналогичных условиях из L-α-аллокаиновой, L-α-изокаиновой, δ-лактона L-α-каиновой и δ-лактона L-α-аллокаиновой к-т. **I** дает N-ацетилмонометиловый эфир, т. кип. 183—185°/0,5 *мм*, $[\alpha]^{19}D$ — 29° (*c* 2; сп.). На основании полученных данных **I** придано строение γ-лактона L-α-аллокаиновой к-ты (**Ia**). Л. Яновская

36416. Синтез порфобилиногена. Джэксон, МакДоналд (A synthesis of porphobilinogen. Jackson A. H., MacDonald S. F.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 7, 715—722 (англ.)

Порфобилиноген (ПБГ) синтезирован исходя из описанного ранее (РЖХим, 1956, 19264) триэтилового эфира 2-формил-5-карбокси-3-карбоксиметил-4-(2-карбоксиэтил)-пиррола (**I**). Из **I** получен его оксим (**II**), выход 80%, т. пл. 86° (из 30%-ного сп.), который нагреванием с $(CH_3CO)_2O$ (100°, 1 час) превращен в 2-циан-5-карбэтокси-3-карбэтоксиметил-4-(2-карбэтоксиэтил)-пиррол (**III**), выход 83%, т. пл. 105—106° (из водн. сп.). Омылением **II** (1%-ный водн. р-р NaOH, 100°, 2 часа) получен оксим 2-формил-5-карбокси-3-карбоксиметил-4-(2-карбоксиэтил)-пиррола (**IV**), выход 88%, т. пл. 204—205° (разл.; из ацетона-пентана). Гидрированием **II** с Pd-чернью в спирте + HCl (1 *ат*) получен хлоргидрат 2-аминометил-5-карбэтокси-3-карбэтоксиметил-4-(2-карбэтоксиэтил)-пиррола (**V**), выход 89%, т. пл. 195—196° (из сп.-эф.); он же образуется при гидрировании **III** с PtO_2 (4,2 *ат*), выход 63%. Из **V** действием C_2H_5ONa в горячем спирте получен диэтиловый эфир лактама 5-карбоксипорфобилиногена; $C_{15}H_{20}O_5N_2$ (**VI**), выход 82%, т. пл. 235—236° (разл.; из водн. сп.) он же образуется при гидрировании **II** в спирте + NH_4OH с Pd-чернью (3,5 *ат*), выход 81%. 5-карбокси-ПБГ (**VII**), $C_{11}H_{14}O_6N_2 \cdot H_2O$, получен тремя способами: а) гидрированием IV в воде + NH_4OH с Pd-чернью (1 *ат*), выход 77—88%, т. пл. 233—234° (разл.; из NH_4OH + CH_3COOH, pH 4—5); б) нагреванием **VI** с 2 н. NaOH + спирт (100°, 30 мин.), выход 87%; в) нагреванием **V** с 2 н. NaOH (100°), выход 90%. Из **VII** растворением в водн. C_5H_5N + NH_4OH с последующей обработкой CH_3COOH + $(CH_3CO)_2O$ (0—5°, 40 мин.) получен его лактам $C_{11}H_{12}O_5N_2$ (**VIII**), выход 56%, т. разл. > 325° (из NH_4OH + CH_3COOH, pH 4—5). При экстракции **VIII** кипящей водой в токе N_2 образуется лактам ПБГ (**IX**), выход 80%, т. пл. 282—284° (разл.; из воды); его метиловый эфир (РЖХимБх, 1955, 15148), выход 60%, т. пл. 248—250°. Кетолактам ПБГ получен: а) из **IX** (см. ссылку выше), выход 50%; б) из **VIII** нагреванием с полифосфорной к-той (80—115°), выход 50%, т. пл. 325° (из воды). При нагревании **IX** с 2 н. NaOH (40 мин. ток N_2) образуется ПБГ, очищ. через Hg-соль, выход 35%, т. пл. 172—175° (из NH_4OH + CH_3COOH, pH 4—5). Нагреванием **III** с 10%-ным NaOH (100°, 2 часа, атмосфера N_2) получен 2,5-дикарбокси-3-карбоксиметил-4-(2-карбоксиэтил)-пиррол, выход 64%, т. разл. 230° (из воды). При нагревании **III** с водно-спиртовым р-ром NaOH (100°, 30 мин.) образуется 2-циан-5-карбэтокси-3-карбоксиметил-4-(2-карбоксиэтил)-пиррол (**X**), выход 63%, т. пл. 172—174° (разл.; из эф.-гексана). Такой же обработкой **VI** получен лактам 5-карбэтокси-ПБГ, выход 60%, т. пл. 264—267° (разл.; из ацетона), при увеличении кол-ва NaOH образуется 5-карбэтокси-ПБГ (**XI**), выход 55%, т. пл. 260—265° (разл.; pH 4—5). Хлоргидрат **XI** получен из **XI**, а также гидрированием X в воде + HCl с PtO_2 (3,5 *ат*), выход 63%, т. пл. 235—237° (из сп.-эф.). При хроматографировании на бумаге (восходящий ток, *н*-бутанол-CH_3COOH-вода, 4:1:5, верхний слой) R_f **VII** 0,38; **VIII** 0,58; **IX** 0,78; ПБГ 0,49—0,50. В. Некрасов

36417. Синтез и токсичность аналогов фолиевой кислоты. Де-Клер, Трюо (Sur la synthèse et la toxicité de composés homologues de l'acide folique. De Clercq Monique, m-lle, Truhaut René), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 25, 2172—2174 (франц.)

Замена NH_2-группы в положении 2 птеридинового ядра на HS- или CH_3S-группу в случае аналогов фолиевой к-ты приводит к нетоксичным соединениям, интересным как средство для лечения раковых опухолей. Получены: *n*-(N-[(2-метилтио-4-амино-6-птеридил)-метил]-амино)-бензоилглутаминовая к-та (**I**), *n*-

(N-[(2-метилтио-4- амино-6- птеридил)-метил]- амино)-бензойная к-та (II), *n*-(N-[(2-меркапто-4-амино-6-птеридил)-метил-амино)-бензоилглутаминовая к-та (III) и *n*-(N-[(2-меркапто-4-амино-6-птеридил) - метил]-амино)-бензойная к-та (IV). Конденсацией $CH_2(CN)_2$ с тиомочевиной по Траубе получается 2-меркапто-4,6-диаминопиримидин, который нитрозируется и далее восстанавливается до 2-меркапто-4,5,6-триаминопиримидина (V); пикрат, т. пл. 246°. Действие CH_3J на **V** дает 2-метилтио-4,5,6-триаминопиримидин (**VI**), т. пл. 185°. В-ва **I—IV** получаются при конденсации **V** или **VI** с 2,3-дибромпропаналем и *n*-аминобензоилглутаминовой или соответственно с *n*-аминобензойной к-той в ацетатном буферном р-ре. **I**, **II** и **IV** прочно удерживают кристаллизационную воду и разлагаются при 200—240°, **III** в чистом виде не выделена. Приводятся данные УФ-спектров для **I—IV**. При испытании на мышах **I** и **II** нетоксичны при дозах 3 *г/кг* и 2 *г/кг* соответственно, для **IV** средняя летальная доза составляет 2 *г/кг*. Содержание лейкоцитов существенно не изменяется. Э. Серебряков

36418. **Синтезы кристаллических лейкоантоцианидинов, родственных моллисакацидину. Чандоркар, Кулкарни** (Syntheses of crystalline leucoanthocyanidins related to mollisacacidin. Chandorkar K. R., Kulkarni A. B.), Current Sci., 1957, **26**, № 11, 354—355 (англ.)

Восстановлением 7,3′,4′-триметоксидигидрофлавонола, т. пл. 143°, с помощью $LiAlH_4$ получена смесь диолов, т. пл. 125—130°; при ее обработке водн. спиртом в р-р переходит 7,3′,4′-триметоксифлавандиол-3,4 (I), т. пл. 142° (из бзл.), в остатке его изомер (II), т. пл. 172° (из сп.); диацетат **I**, т. пл. 122°; дибензоат II, т. пл. 148°. В соответствии с предыдущей работой (РЖХим, 1955, 55102) для **I** принимается конформация 2*Э*, 3*Э*, 4*П*, а для **II** конформация 2*Э*, 3*Э*, 4*Э*. По-видимому, I идентичен триметиловому эфиру моллисакацидина (РЖХим, 1958, 4830) несмотря на различие т-р плавления, которое может объясняться либо тем, что I является рацематом, либо недостаточной чистотой природного продукта. Д. Чернышева

36419. **О природных дубильных веществах. XXVI. Неохебулаговая кислота. Шмидт, Хенслер, Штефан** (Über natürliche Gerbstoffe. XXVI. Neochebulagsäure. Schmidt Otto Th., Hensler Ruprecht H., Stephan Paula), Liebigs Ann. Chem., 1957, 609, № 1-3, 186—191 (нем.)

При нагревании (78 час., 55°) водн. р-ра хебулаговой к-ты (I) она превращается в дикарбоновую неохебулаговую к-ту $C_{41}H_{32}O_{28} \cdot 9H_2O$ (II), выход 30%, т. разл. 196° (из воды). $[\alpha]^{20}D$ воздушно-сухого в-ва —102,3° (*c* 0,85; сп.), —140,2° (*c* 1,1; вода); расчетное $[\alpha]D$ для гидрата —119,1°, для безводн. в-ва —163,1°. При четырехкратном метилировании р-ра II в ацетоне эфирным р-ром CH_2N_2 получают ее тетрадекаметилпроизводное, выход 35%, т. пл. 243—246° (разл.; из ацетона-воды), $[\alpha]^{20}D$ —83,2° (*c* 0,6; ацетон); дальнейшее метилирование ($CH_3J + Ag_2O$) приводит к аморфному пентадекаметилпроизводному (**III**), выход 85—90%, $[\alpha]^{20}D$ 70,7° (*c* 1,1; ацетон). Действием р-ра 5,7 н. CH_3OK на р-р III в сухом $CHCl_3$ (14 час., —20°) получают 2-метил-D-глюкозу. Проведено декарбоксилирование ряда в-в в пиридине, в струе H_2 (150°, 3 часа); галловая к-та и 2-фенокси-3,4,5-триоксибензойная к-та отщепляют 100 и 96% CO_2; **I**, **II**, хебулиновая и неохебулиновая к-ты отщепляют менее 5% CO_2. При переходе от **I** к **II** гидролизуется эфирная связь при $C_{(2)}$ остатка глюкозы. При метилировании **II** последний метилируется (с образованием **III**) НО-группа при том же С-атоме. Т-ры плавления исправлены. Сообщение XXV см. РЖХим, 1958, 11502.

А. Лютенберг

36420. **О природных дубильных веществах. XXVII. Неохебулиновая кислота и 1,3,6-тригаллоилглюкоза. Шмидт, Демлер, Биттерман, Штефан** (Über natürliche Gerbstoffe. XXVII. Neochebulinsäureund 1.3.6-Trigalloyl — Glucose. Schmidt Otto Th., Demmler Kurt, Bittermann Herbert, Stephan Paula), Liebigs Ann. Chem., 1957, 609, № 1-3, 192—199 (нем.)

При нагревании (4 дня, 60°) р-ра хебулиновой к-ты (I) в ацетоне + вода (1 : 3) она превращается в дикарбоновую, неохебулиновую к-ту $C_{41}H_{34}O_{28} \cdot 6H_2O$ (II), выход 50—60%, т. пл. 193—195° (испр.; разл.; из воды); R_f O 0,28 (бутанол-CH_3COOH-вода, 10 : 2 : 4), $[\alpha]^{20}D$ +12,4° (*c* 2,5, считая на безводн. II, абс. сп.). При метилировании **II** (CH_2N_2) получают ее тетрадекаметилпроизводное, выход колич., аморфна, $[\alpha]^{20}D$ +29,4° (*c* 1,8; ацетон); последующее метилирование ($CH_3J + Ag_2O$, в присутствии $CaSO_4$) приводит к пентадекаметилпроизводному (**III**), аморфна, $[\alpha]^{20}D$ +20,9° (*c* 1,4; ацетон). Гидролиз **III** в $CHCl_3$ (5,6 н. CH_3OK, —20°, 15 час.) приводит к образованию 2-метил-D-глюкозы (**IV**), наряду с небольшим кол-вом глюкозы и диметилглюкозы. Отмечен горький и вяжущий вкус **II** в отличие от сладкого вкуса **I**. Гидролизом **I** (в смеси ацетона и воды, 1 : 3, 7—8 дней, 60°) или **II** (в воде, 3 дня, 60°) получена 1,3,6-тригаллоил-β-D-глюкоза (**V**), аналог корилагина, аморфна, т. разл. 190—195°; R_f 0,38 (р-ритель как для **II**), $[\alpha]^{20}D$ +27° (*c* 2,2; абс. сп.). При шести-восьмикратном метилировании **V** в ацетоне (CH_2N_2) образуется 1,3,6-три-(триметилгаллоил)-β-D-глюкоза, аморфна, $[\alpha]^{20}D$ +32,3° (*c* 1,8; ацетон); ее 2,4-диацетат, т. пл. 76—79° (из водн. ацетона); $[\alpha]^{20}D$ +20,5° (*c* 2; ацетон). Ацетилирование **V** приводит к 1,3,6-три-(триацетилгаллоил)2,4-диацетил-β-D-глюкозе (**V**), выход 90%, аморфна, т. размягч. 90—105° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{20}D$ + 13,7° (*c* 3,3; ацетон). Проведена аномеризация **VI** в $CHCl_3$ насыщением струей сухого BF_3 (~20°, 100 час.) (см. РЖХим, 1956, 58206), продукт р-ции дополнительно ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ и $HClO_4$, получают α-**VI**, т. пл. ~ 130°, $[\alpha]^{20}D$ +80° (*c* 1,5; ацетон). Строение **I** и **II** аналогично строению хебулаговой к-ты и неохебулаговой к-ты (см. пред реф.), но НО-группы при $C_{(3)}$ и $C_{(6)}$ остатка глюкозы этерифицированы каждый одной молекулой галловой к-ты. А. Лютенберг

36421. **О природных дубильных веществах. XXVIII. Синтез 1,3,6-тригаллоилглюкозы. Шмидт, Клингер** (Über natürliche Gerbstoffe. XXVIII. Synthese der 1.3.6-Trigalloyl-Glucose. Schmidt Otto Th., Klinger Günther), Liebigs Ann. Chem., 1957, **609**, № 1-3, 199—208 (нем.)

При р-ции 2,4-дибензиллевоглюкозана (I) с трибензилгаллоилхлоридом (II) образуется 2,4-дибензил-3-(трибензилгаллоил)-левоглюкозан (III). Действием $(CF_3CO)_2O$ и H_2SO_4 **III** превращают в 2,4-дибензил-3-(трибензилгаллоил)-глюкозу (**IV**). Р-ция **IV** с **II** приводит к 1,3,6-три-(трибензилгаллоил)-2,4-дибензилглюкозе (**V**). При дебензилировании **V** получают 1,3,6-тригаллоил-β-D-глюкозу (**VI**) (см. пред. реф.). Р-ция 2,4-дибензилглюкозы (**VII**) с **II** приводит к 1,6(?)-ди-(трибензилгаллоил)-2,4-дибензилглюкозе (**VIII**). Описан новый способ получения глюкогаллина (**IX**). Для очистки **I** (Zemplén G. и др., Ber., 1937, **70**, 1848) его кристаллизуют из $(C_3H_7)_2O$, выход 20%, т. пл. 106,5—107° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —28,5° (*c* 3,4; хлф.); по методу Земплена (см. ссылку) синтезирована **VII** · 0,5 H_2O, т. пл. 100—103° (прибор нагрет до 95°; из сп.-воды), $[\alpha]^{20}D$ +32,4° (*c* 5; сп.); безводн. **VII**, т. пл. 117—120° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +35° (*c* 3,5; сп.); **VII** не обнаруживает мутаротации. Проведена р-ция 1,5 *г* **VII** с 9 *г* **II** в 50 *мл* $CHCl_3$ + 2,5 *мл* хинолина (2 дня,

40°; 6 дней, 60°), выделяют 2,5 *г* трибензилгалловой к-ты (X), 2,1 *г* ангидрида **X**, т. пл. 166°, затем **VIII**, выход 2%, т. пл. 104° (из метилацетата), $[\alpha]^{20}D$ +28° (*c* 2; этилацетат). К р-ру 34,88 *г* **X** в 900 *мл* диоксана добавляют 13,84 *г* $AgNO_3$ в 100 *мл* воды + 150 *мл* CH_3OH и 23 *мл* 6%-ного р-ра NH_3 в CH_3OH, выпадает Ag-соль X, выход 78%, т. разл. 245°; смесь 3,42 *г* этой соли и 2,55 *г* ацетобромглюкозы в 70 *мл* толуола кипятят 4 мин., получают 1-(трибензилгаллоил)-2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозу (**XI**), выход 68%, т. пл. 150° (из C_4H_9OH), $[\alpha]^{20}D$ —24,7° (*c* 4; этилацетат). При гидрировании **XI** над Pd в смеси CH_3OH и этилацетата образуется 1-галлоил-2,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкоза т. пл. 200° (из CH_3OH-воды), $[\alpha]^{20}D$ —47° (*c* 2; CH_3OH); при действии CH_3ONa в CH_3OH (24 часа, 20°) дает **IX**. Из 10,3 *г* **I** и 16,5 *г* **II** в 50 *мл* пиридина (8 дней, 40°) получают **III**, выход 76%, т. пл. 90° [из $(C_3H_7)_2O$ или CH_3OH], $[\alpha]^{20}D$ —31° (*c* 2; этилацетат). При гидрировании над Pd в смеси этилацетата и CH_3OH **III** превращается в 3-галлоиллевоглюкозан, т. пл. 250° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ —49,5° (*c* 2; абс. CH_3OH); пентаацетат, т. пл. 150° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —34,2° (*c* 2; хлф.). Смесь 4 *г* **III**, 91 *мл* C_6H_6, 16,8 *мл* $(CF_3CO)_2O$ и 2,8 *мл* р-ра H_2SO_4 в диоксане (1 : 10 по объему) выдерживают 24 часа (20°), выливают в воду (0°), экстрагируют смесью этилацетата и эфира, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3 в этилацетате, вымывают смесью этилацетата и CH_3OH (9 : 1), получают **IV**, выход 37%; т. пл. тригидрата **IV** 112° (из CH_3OH + вода или ацетона + вода), т. пл. безводн. **IV** 115° (из этилацетата-петр. эф.); $[\alpha]^{20}D$ соответственно +5,7° и +6,7° (*c* 2,1; CH_3OH). Из смеси 1,53 *г* безводн. **IV**, 2,14 *г* **II** и 7,6 *мл* пиридина (50 дней 60°) получают **V**, выход 20%, т. пл. 144° (из этилацетата); $[\alpha]^{20}D$ +24,2° (*c* 2; этилацетат). При гидрировании **V** над Pd в смеси абс. CH_3OH и этилацетата (1 : 3) получают **VI**, $[\alpha]^{20}D$ +29,5° (*c* 2,2; абс. сп.). Из 2,34 *г* **III** и 2,53 *г* **X** в 53 *мл* C_6H_6 с 11 *мл* $(CF_3CO)_2O$ и 1,64 *мл* смеси H_2SO_4 и диоксана (как при получении **IV**) образуется 2,4-дибензил-3,6-ди-(трибензилгаллоил)-глюкоза, выход 14%, т. пл. 132—134° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +29° (*c* 2; этилацетат). Т-ры плавления исправлены.

А. Лютенберг

36422. О хебулаговой и хебулиновой кислотах. Шмидт (Über Chebulagsäure und Chebulinsäure. Schmidt Otto Th.), Leber, 1957, 8, № 5, 106—110 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны хебулаговая и хебулиновая к-ты и продукты их гидролиза (РЖХим, 1958, 36419, 36420). Приведены результаты модельных опытов образования гексаоксидифеновой к-ты (I). Ее диметиловый эфир получен из метилового эфира галловой к-ты в слабокислых р-рах как дегидрированием действием O_2 над Pt/C, так и анодным окислением (АО); в последнем случае выделен также метиловый эфир пурпургаллинкарбоновой к-ты. Из 1,4-ди-(галлоилокси)-бутана (II) в тех же условиях образуются: либо циклич. эфир I в результате внутримолекулярного дегидрирования АО, либо продукт соединения двух молекул II с образованием смешанного эфира I и галловой к-ты дегидрированием. Из 1,2-изопропилиден-3,6-дигаллоилглюкозы при АО получен аморфный продукт, содержащий (судя по результатам гидролиза) 77% 1,2-изопропилиден-3,6-(гексаоксидифеноил)-глюкозы.

В. Некрасов

36423. Соединение, выделенное из *Olea europaea* L. Предварительное сообщение. Вер, Геррис, Рибберс, Ауд, Ре, Бейерман, Бонтеку (A compound isolated from *Olea europaea* L. Preliminary communication. Veer W. L. C., Gerris V., Ribbers J. E., Oud P. J., Ree P. J. van, Beyerman H. C., Bontekoe J. S.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 9-10, 839—840 (англ.)

Из кислых компонентов плодов, коры и листьев *O. europaea* L. перегонкой в высоком вакууме выделен кристаллич. ненасыщ. лактон «еленолид» $C_{11}H_{12}O_5$ (**I**), т. пл. 155—156° $[\alpha]^{20}D$ +367° (ацетон, +369° (хлф.); содержит 1 OCH_3-группу. При р-ции с водой **I** дает монокарбоновую «еленолевую» к-ту, образующую кристаллич. Ca-соль $(C_{11}H_{13}O_6)_2Ca$. Приведены данные УФ- и ИК-спектров **I**.

А. Лютенберг

36424. О веществах, содержащихся в *Piscidia erythrina L*. Капур, Эби, Бюхи (Über die Inhaltsstoffe von *Piscidia erythrina* L. Kapoor A. L., Aebi A., Büchi J.), Helv. Chim. acta, 1957, 40, № 6, 1574—1584 (нем.; рез. англ.)

Из 17,7 *кг* коры *P. erythrina* петр. эфиром извлечены в-ва с т. пл. 137—185, 70—75, 210—212, 80—85 и 137—140° (ближе не исследованные), затем β-ситостерин (7,79 *г*), ротенон (**I**), выход 0,834 *г* и «в-во А. К. 6», $C_{23}H_{20}O_6$ (**II**), выход **I** 713 *г*, т. пл. 191° (из ацетона-эф.-петр. эф.); **II** содержит одну CH_3O-группу, не дает ни оксима, ни гидразона, имеет много общих свойств с выделенным ранее ямаицином (РЖХим, 1957, 8254), спектроскопически близко к дегидроротенону (**III**), но не **I**. При гидрировании 130 *мг* **II** над PtO_2 в лед. CH_3COOH образуется в-во по составу близкое к $C_{22}H_{22}O_6$ (**IV**), выход (после хроматографирования на Al_2O_3) 87 *мг*, т. пл. 178—180° (из хлф.); УФ-спектр **IV** близок к спектру ротенола (**V**). При действии H_2SO_4 **II** дает в-во $C_{11}H_{10}O_4$, т. пл. 320° (из воды), нерастворимое в органич. р-рителях. К р-ру 100 *мг* **II** в 6 *мл* спирта прибавляют 200 *мг* Zn-пыли, кипятят 10 мин., приливают 10%-ный р-р KOH в 10%-ном CH_3OH и кипятят еще 4,5 часа, получают нейтр. в-во $C_{20}H_{20}O_6$, выход 35 *мг*, т. пл. 126—127° (из CH_3OH), и растворимое в щелочи в-во $C_{14}H_{14}O_4$ (или $C_{21}H_{22}O_6$), выход 10 *мг*, т. пл. 147—148° (из ацетона-петр. эф.). Ядовитость *P. erythrina* для рыб обусловлена лишь присутствием **I**. Приведены кривые УФ-спектров **I**—**V** и ИК-спектров **I** и **II** и данные ИК-спектров **II** и **IV**.

Р. Топштейн

36425. Химия токсичных компонентов *Ericaceae*. Такэмото, Мэгури (Takemoto Tsunematsu, Meguri Haruo), Якугаку кэнкю, Yakugaku-kenkyu, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, 29, № 6, 1—9 (японск.)

Обзор. Библ. 31 назв.

36426. О достижениях за последние 25 лет в области синтеза органических природных соединений. Хуан Яо-цзэн, Научн. вест., Кэсюэ тунбао, 1957, № 17, 513—521 (кит.)

Обзор. Библ. 32 назв. Л. А.

36427 Д. Исследования в области углерод-углеродных производных углеводов. Дорофеенко Г. Н. Автореф. дисс. канд. хим н., Ростовск. н/Д. ун-т, Ростов-на-Дону, 1957

См. также: Углеводы и родств. соед. 37265, 37277. Стероиды 37270—37275; 13570Бх, 13653Бх, 13868Бх. Алкалоиды 37254, 37261, 37264; 13860Бх. Витамины 37190, 37266—37669, 37286; 13481Бх. Антибиотики 37288; 13688Бх, 13706Бх. Аминокислоты и белки 13318Бх, 13835Бх. Др. природн. в-ва 37276, 37277; 13651Бх, 13933Бх

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 36428—37109 № 11 10 июня 1958 г.

III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 1)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, Н. А. Ширяева*

36428. **Новые достижения английской химической промышленности. Валлендер** (New records in the British chemical industry. Vallender H. W.), Finnish Trade Rev., 1957, Spec. Issue, Finland — England, 164—165 (англ.)
Обзор состояния английской хим. пром-сти.
Л. Херсонская

36429. **Соотношения между химической промышленностью и смежными с ней отраслями. Сойер** (Inter-industry relations of the chemicals and allied products industries. Sawyer John A.), Chem. in Canada, 1957, 9, № 6, 64—67 (англ.)
Применение нового вида статистич. учета, предложенного Бюро статистики доминиона (Канада), позволяет устанавливать нужные соотношения в области произ-ва и импорта продуктов канадской хим. пром-сти. Упрощенный пример применения такого статистич. контроля — статистика «потребление — выпуск». Библ. 8 назв. Л. Херсонская

36430. **Атомная энергия и химические реакции. Леинингер** (Atomic energy and chemical reactions. Leininger Robert I.), Battelle Techn. Rev., 1957, 6, № 1, 3—7 (англ.)
Рассмотрены перспективы применения излучения для стимулирования хим. процессов (полимеризации, хлорирования, окисления, в органич. химии и т. п.).
В. Левин

36431. **Перспективы использования природных газов для переработки их в химической промышленности ЧСР. Грушовский** (O možnostiach využitia zemného plynu pre chemické spracovanie. Hrušovský Mikuláš), Energetika (Českosl.), 1957, 7, № 6, Příloha, 7—8 (словацк.)
Общие сведения по использованию природных газов в разных странах и перспективы развития переработки природных газов в ЧСР на NH_3 (удобрения), C_2H_2 и его производные и т. п. И. Елинек

36432. **Оценка проекта. Столлуэрти** (Project estimating. Stallworthy E. A.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 391, 463—466 (англ.)
Рассмотрены вопросы, связанные с предварительным исследованием капитальных затрат на проектируемом хим. предприятии: вопросы экономики в связи с выбором оборудования, конструкционных материалов, технологич. схем, предварительное полупромышленное опробование, стоимость конструкций.
Л. Херсонская

36433. **Статистический качественный контроль на химическом заводе. Дейвидсон** (Statistical quality control in a chemical plant. Davidson Harold), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 8, 395—396 (англ.)
Рассмотрены достоинства и характер статистич. методов и статистич. качеств. контроля, рентабельного и для относительно небольших хим. предприятий. Показано преимущество работы даже с относительно грубыми математич. моделями. Л. Херсонская

36434. **Основы новой интенсифицированной технологии комплексной химической переработки полиметаллических железных руд. Богацкий Д. П., Уразов Г. Г.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 8, 898—908

36435 К. **Британское химическое оборудование 1957 г.** (British chemical plant. 1957 edition. London, Brit. Chem. Plant Manufacturers Assoc., 402 pp., ill.) (англ.)
Адресная и справочная книга. Подробнее см. РЖХим, 1958, № 7, стр. 528. Д. Т.

См. также: Подъем химической пром-сти 34998

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

36436. **Исследования процессов химической технологии в лаборатории.—** (Chemical engineering research at East Kilbride.—), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 2, 88—91 (англ.)
Кратко описаны результаты исследовательских работ, проводимых в английской теплотехнич. лаборатории в области теплопередачи, гидродинамики и определения термодинамич. свойств газов.
А. Ровинский

36437. **Номограмма для перевода расходов жидкостей с одной системы единиц на другую. Содомка** (Diagramy pro určení vzájemně stejných množství průtoků kapalin. Sodomka B.), Textil (Českosl.), 1957, 12, № 10, 384—385 (чешск.)

36438. **Концентрация напряжений в толстостенных цилиндрических сосудах под давлением. Фопель, Гаррис** (Stress concentration in heavy-walled cylin-

drical pressure vessels. Faupel J. H., Harris D. B.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 1979—1986 (англ.)

36439. Размер частиц аэрозолей и максимальная способность их проникновения сквозь стекловолокнистые и песчаные фильтры. Ландт (Aerosolteilchengröße und maximales Durchdringungsvermögen von Fiberglas- und Sandfiltern. Landt E.), Staub, 1957, № 48, 9—13 (нем.; рез. англ., франц.)

Теоретически рассчитывалась доля частиц аэрозоля, проникающих при его фильтрации сквозь волокнистую фильтрующую перегородку определенной толщины, в зависимости от радиуса частиц. При расчетах принималось, что частицы аэрозоля имеют шарообразную форму и допускалось, что доля частиц аэрозоля, задерживаемых фильтрующей перегородкой, определяется суммарным действием диффузии, осаждения и улавливания частиц сеткой волокон фильтрующей перегородки. Сопоставление полученных результатов с эксперим. результатами, опубликованными в литературе, показало, что минимумы кривых зависимости степени очистки аэрозоля от радиуса частиц объясняются аддитивностью действия перечисленных выше трех факторов.
В. Реутский

36440. Пылеуловители. Морилья-Солер (Captadores aerodinámicos de polvos. Morilla Soler Rafael), Acero y energía, 1957, 14, № 83, 46—48, 51—54 (исп.)

Приведены общая теория пылеосадительных камер и циклонов, а также принцип действия ударных пылеуловителей. Указаны области применения этих аппаратов.
З. Хаимский

36441. Улавливание пыли Ханссен (Litt om støv og støvutskilling. Hanssen Leif J.), Medd. Norsk dampkjelforen, 1957, 34, № 3, 225—235 (норв.)

Описаны конструкции центробежных пылеуловителей и дана сравнительная характеристика различных типов сепараторов. Библ. 7 назв.
К. Герцфельд

36442. Повышение эксплуатационной мощности электрических пылеуловителей. Ван Чэн-хань, Юсэ цзиньчшу, 1957, № 1, 42—45 (кит.)

Обсуждаются мероприятия для обеспечения более высокой эффективности электрич. пылеуловителей, работающих на металлургич. з-дах, для улавливания из дымовых газов Cu, Pb и Zn: увеличение напряженности электрич. поля, изменение режима встряхивания электродов, равномерность распределения газов и снижение линейной скорости последних.
Шень Фу

36443. Симпозиум по воздушной классификации. Введение. Холл (Air classification symposium. Introduction. Hall Arthur), Mining Engng, 1957, 9, № 10, 1112—1113 (англ.)

Необходимость усовершенствования воздушных классификаторов вызывается ростом требований у потребителей неметаллич. минер. пигментов на высокодисперсные продукты с 99,9% частиц $< 20\ \mu$.
Ю. Скорецкий

36444. Симпозиум по воздушной классификации. Вихревой классификатор. Пейн (The optimal vortex classifier. Payne Robert E.), Mining Engng, 1957, 9, № 10, 1113—1117 (англ.)

Излагаются теория, принцип действия и конструкция воздушного вихревого классификатора (ВК) для порошкообразных материалов. Работа ВК основана на создании внутри аппарата с помощью направляющих лопастей свободно вращающегося воздушного спирального вихря, в зоне которого и происходит классификация. ВК дает $> 96\%$ извлечения заданной фракции разделяемого продукта, с одинаковой характеристикой у аппаратов различной производительности (в пределах от 100 *кг/час* до 20 *т/час*). ВК с производительностью 1 *т/час* имеет диам. 400 *мм* и высоту 835 *мм*.
Ю. Скорецкий

36445. Симпозиум по воздушной классификации. Получение пылевидных материалов и их классификация. Ликкен (Grinding and classifying in the subsieve range. Lykken William H.), Mining Engng, 1957, 9, № 10, 1118—1120 (англ.)

Кратко описывается устройство и принцип действия установки, состоящей из мельницы (М) и классификатора (К), которая предназначается для получения пылевидных материалов. Размол материала осуществляется в ротационной М, в которой циркулирует воздух, уносящий измельченный материал в центробежный К. В К происходит разделение продуктов, причем материал крупного помола снова возвращается в М. Из К готовый материал потоком воздуха уносится в пылеуловитель. Установка снабжена вентилятором для транспортировки воздуха.
Ю. Скорецкий

36446. Симпозиум по воздушной классификации. Классификация тонких частиц. Льюкенс (Fine particle classification. Lukens Alan R.), Mining Engng, 1957, 9, № 10, 1120—1127 (англ.)

Описывается устройство для отделения тонкоизмельченных материалов с размером частиц 3—90 μ. Устройство оборудовано классификационными камерами, вращающимися со скоростью от 560 до 12 000 об/мин. (для разных моделей), в которые монтируются направляющие лопасти, могущие синхронно поворачиваться на одинаковый угол. Устройство имеет малый абразивный износ и используется для отбора тонких фракций огранич. пигментов, карбонильного железа, кварца, графита, карборунда, цемента и др. материалов. Выпущены модели как с горизонтальной, так и вертикальной осью вращения производительностью по готовому продукту от 0,2 до 12 *т/час*, при расходе мощности от 2,2 до 35 *квт*. Приведены данные для расчета описанного устройства.
Ю. Скорецкий

36447. Дискуссия к симпозиуму по воздушной классификации.— (Discussion of air classification symposium.—), Mining Engng, 1957, 9, № 10, 1127—1128 (англ.)

36448. Обработка твердых материалов в жидких суспензиях. Травинский (Behandlung fester Stoffe in Flüssigkeits-Suspensionen. Trawinski H.), Chem.-Ingr.-Techn., 1957, 29, № 5, 330—332 (нем.; рез. англ., франц.)

Непрерывные физ. и хим. превращения твердой фазы в жидких суспензиях слагаются из двух элементарных процессов (ЭП). Чисто «осадительный» ЭП отличается линейным характером силового поля и характеризуется величиной «поверхностной нагрузки» $Q \cdot H/V$. ЭП «реакционного типа» представляют собой объемные превращения частиц твердой фазы (коагуляция, кристаллизация, хим. р-ции) и характеризуются величиной среднего времени превращения $1/T_s = Q/V$ (Q — расход суспензии; V — объем аппарата; T_s — время нахождения суспензии в аппарате; H — высота аппарата). Многочисленные процессы, протекающие в жидких суспензиях (флотация, псевдоожижение), являются совокупностью этих ЭП и характеризуются величиной H^n/T_s, в которой n изменяется от 1 в случае чисто «осадительного» до 0 в случае чисто «реакционного» процесса.
В. Гриншпун

36449. Измерение плотности суспензий с помощью ультразвука. Олмонд, Беркин (Pulp density measurement with ultrasonics. Almond J. K., Burkin A. R.), Bull. Instn Mining and Mettallurgy, 1957, № 609, 567—582 (англ.)

Рассмотрен метод измерения плотности суспензий по поглощению (П) ультразвука. В результате проведен-

ных опытов установлено: 1) коэф. П является линейной функцией логарифма уд. поверхности частиц; 2) для частиц диам. < 75 μ коэф. П чрезвычайно мал; 3) коэф. П для частиц с гладкой поверхностью меньше, чем с шероховатой; 4) скорость изменения коэф. П в зависимости от размеров частиц растет с увеличением уд. веса твердого в-ва. Контрольные опыты по измерению плотности суспензии свинцовой руды показали, что по крайней мере до конц-ии 35% ультразвук обеспечивает надежное измерение плотности. Дается сравнительная оценка с другими методами определения плотности суспензий (по поглощению γ-лучей и по электропроводности). Б. Сумм

36450. **Гидроциклоны как сепарационные устройства. III. Конструкция и применение. Беднарский** (Hydrocyklony jako urzdzenia rozdzieljace. III. Konstrukcja i zastosowanie aparatów odśrodkowych typu cyklonu. Btdnarski S.), Przem. chem., 1957, 13, № 6, 312—319 (польск.)

Обзор. Библ. 45 назв. Часть II см. РЖХим, 1957, 76176 Ю. Скорецкий

36451. **Террасные центрифуги. Небель** (Die Lamellen-Terrassen-Zentrifuge. Nebel Paul), Zucker, 1957, 10, № 5, 99—101 (нем.)

Рассмотрены конструктивные особенности террасных центрифуг (ТЦ) непрерывного действия и их преимущества по сравнению с другими типами центрифуг. ТЦ представляют собой усовершенствованные центрифуги непрерывного действия с пульсирующим поршнем и отличаются от них тем, что их фильтрующая поверхность расположена несколькими уступами (террасами). В процессе работы ТЦ осадок последовательно выталкивается с одной террасы на другую, причем выталкивание осадка с первой террасы на вторую производится при помощи поршня, а со второй на третью и т. д. при помощи спец. колец. В процессе перемещения осадка с террасы на террасу происходит его разрыхление и перемешивание. Кроме того, для усиления разрыхляющего действия на фильтрующей поверхности каждой террасы укреплены спец. клиновидные брусья. Регулирование производительности ТЦ осуществляется путем изменения частоты колебания выталкивающего поршня и колец, что достигается при помощи особого гидравлич. устройства (частота колебаний обычно составляет от 30 до 60 в 1 мин.). В. Реутский

36452. **Обратимое фильтрование. Браун** (Reversible filtration. Brown Judson Granger), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 6, 238—240 (англ.)

Обратимое фильтрование характеризуется периодич. изменением направления потока фильтрата без прекращения действия фильтра для снятия осадка с фильтровальной перегородки; при этом фильтрат, образующийся в период фильтрования в одном направлении, служит для отделения от фильтровальной перегородки осадка, образовавшегося в предыдущий период фильтрования в противоположном направлении. Отделенный от перегородки осадок удаляется из фильтра вместе с фильтратом и задерживается спец. сетками; этот осадок состоит из мелких кусочков, представляющих собой агрегаты более мелких частиц. В случае фильтрования сильно разб. суспензий фильтрат может собираться непосредственно с фильтра после того, как его первые порции будут использованы для отделения осадка от перегородки и для ее промывки. Для сравнения обычного и обратимого фильтрования было проведено исследование на опытной установке, состоящей из прозрачной коробки с отверстиями для поступления суспензии и удаления фильтрата, между симметричными половинами которой укреплена фильтровальная ткань (найлон) поверхностью 150×225 *мм* с установленными по обе ее стороны поддерживающими сетками. Фильтровалась суспензия асбестина (asbestine 3x) с размером частиц < 1 μ и весовой конц-ией 0,8%. Длительность фильтрования в одном направлении составляла 7 мин. Изменение направления потоков фильтрата производилось автоматически. После работы в течение 9 час. (38 циклов) фильтрование было продолжено в одном направлении в течение 20 мин. для получения кривой зависимости скорости фильтрования от времени. Расчеты, проведенные на основе полученных данных для разб. суспензий, показали, что затраты на обратимое фильтрование ниже соответствующих затрат на прямое фильтрование. В. Реутский

36453. **Расчет вращающихся вакуум-фильтров. Часть 1, 2. Перчас** (The sizing of rotary vacuum filters. Parts 1, 2. Purchas D. B.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 3, 132—135; № 4, 196—199 (англ.)

Даны краткие сведения о вращающихся барабанных вакуум-фильтрах с нижней и верхней зонами фильтрования, а также вакуум-фильтрах с дисками, расположенными в горизонтальной или вертикальной плоскостях. Сопоставлены особенности снятия осадка с поверхности вращающихся фильтров при помощи скребков, шнуров и валиков. Отмечено влияние прилипания осадка к фильтровальной перегородке на процесс снятия осадка. Описан лабор. листовой вакуум-фильтр, состоящий из прямоугольной камеры, одной из сторон которой является эбонитовая пористая опорная перегородка, обтянутая фильтровальной тканью. Указаны способы проведения операций фильтрования, промывки и продувки осадка на лабор. фильтре в условиях, по возможности приближающихся к условиям работы на вращающихся фильтрах. Приведено ур-ние для определения скорости фильтрования W, в фунт/фут^2 час, на вращающемся фильтре по данным опытного фильтрования на лабор. фильтре: $W = 0{,}001057\ GB\ (t_f A_1)^{-1}$, где G — вес сухого осадка на лабор. фильтре, *г*; B — эффективная степень погружения вращающегося фильтра; t_f — продолжительность фильтрования на лабор. фильтре, мин.; A_1 — поверхность лабор. фильтра, фут^2. Дано ур-ние для расчета эффективности промывки $S = k^n$, где S — отношение веса растворенного в-ва, находящегося в осадке в данный момент промывки, к весу растворенного в-ва, находившегося в осадке до промывки; n — отношение кол-ва промывной жидкости в тот же момент промывки к кол-ву фильтрата в осадке до промывки; k — постоянная. Рассмотрены условия образования трещин в осадке во время его промывки, а также факторы, влияющие на содержание жидкости в осадке после его продувки. В. Жужиков

36454. **Упрощенный вакуум-фильтр непрерывного действия и основы его конструирования и расчета. Применение вакуум-эрлифта для удаления воздуха и воды без использования устройства для отдувки осадка. Сато, Ямадзаки** (Satoh Takao, Yamazaki Akira), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 5, 300—307 (японск.; рез. англ.)

В наиболее простом виде вакуум-фильтр непрерывного действия, работающий без отдувки осадка (OS-фильтр), представляет собой горизонтальный полый вращающийся барабан с цилиндрич. фильтрующей поверхностью, погруженный приблизительно до половины в корыто, где находится суспензия. Удаление фильтрата и воздуха из барабана осуществляется при помощи вертикальной трубы, соединенной с источником вакуума и называемой вакуум-эрлифтом (ВЭ). Снятие осадка с поверхности барабана осуществляется скребком. Для получения данных, необходимых для расчета ВЭ, проведены опыты. В результате обработки опытных данных получено ур-ние $\Delta h/H = (0{,}25 +$

$+ 0{,}68 \cdot 10^{-3}\ L)\ G^{0{,}26 \lg L - (0{,}30 + 16d)}$, где Δh — разность давлений на обоих концах ВЭ, *м* вод. ст.; H — длина ВЭ, *м*; L — средняя весовая скорость воды, отнесенная ко всему поперечному сечению ВЭ, *кг/м² сек*; G — средняя весовая скорость воздуха, отнесенная ко всему поперечному сечению ВЭ, *кг/м² сек*; d — внутренний диаметр ВЭ, *м*. Установлено, что фильтрование водн. суспензии крахмала на описанном фильтре протекает успешно. Высказано предположение, что такой фильтр может быть использован также для фильтрования других суспензий. Из резюме авторов

36455. Волокнистые фильтрующие материалы. Вротновский (Nonwoven filter media. Wrotnowski Arthur C.), Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 7, 313—319 (англ.)

Рассмотрены три группы волокнистых фильтрующих материалов (ВФМ): 1) механически связанные ВФМ, получаемые прокалыванием листа войлочной ваты иглами с заершенными концами и последующей обработкой жидкостями, вызывающими сокращение волокон; эти материалы характеризуются большой прочностью, небольшим гидравлич. сопротивлением, однородной структурой, легкостью удаления осадка и возможностью выбора волокон различного типа для их изготовления; 2) шерстяные фетры, характеризующиеся сохранением упругости при сравнительно высоких и низких т-рах и полной устойчивостью к действию нефтяных продуктов и различных р-рителей; 3) термически связанные ВФМ, получаемые прессованием синтетич. волокон под давлением до 7 *ат* при т-рах $\sim 150°$; эти материалы характеризуются большой прочностью, малой пористостью, хим. стойкостью, возможностью их использования в качестве прокладок, а также способностью удерживать мельчайшие частицы. Приведены графики, характеризующие эксплуатационные свойства рассмотренных материалов. Библ. 13 назв. В. Реутский

36456. Смеси. Бенуа, Базиль (Le melange. Benoit J., Bazile F.), Ind. chim., 1957, **44**, № 484, 334—342 (франц.)

Рассмотрены вопросы, возникающие при получении разнообразных гомог. и гетерог. смесей. Даны рекомендации по выбору аппаратуры для получения того или иного типа смеси. З. Хаимский

36457. Расчет мешалок и их применение. Ян Цинсянь, Хуасюэ шицзе, 1957, № 10, 468—471, 472 (кит.)

Приведены ур-ния для расчета процессов перемешивания механич. мешалками (лопастными, пропеллерными и турбинными). Библ. 13 назв. Шен Фу

36458. Характеристики центробежных насосов, перекачивающих вязкие жидкости. Миснар (Caractéristiques des pompes centrifuges avec les liquides visqueux. Missenard André), Mem. Sec. ingrs civils France, 1957, **110**, № 3, 200—209 (фарнц.)

36459. Насос, приводимый в действие воздухом под высоким давлением. Фредерик, Портер (A high pressure air-driven pump. Frederick Darrell D., Porter Robert L.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 1959—1961 (англ.)

36460. Насосы с гидравлическим приводом. Ньюхолл (Hydraulically driven pumps. Newhall Donald H.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 12, 1949—1954 (англ.)

36461. Диафрагмовый насос с антикоррозионным покрытием. Маэкава, Кэмикару эндзиярингу, Chem. Engng, 1957, **2**, № 9, 846—854 (японск.)

36462. Сжатие газов в чистом состоянии до высоких давлений. Вулф, Боуэн (Compressing of gases in the pure state to high pressures. Wolf R. C., Bowen J. C.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 12, 1962—1964 (англ.)

Описано применение диафрагмового компрессора для сжатия токсичных, воспламеняющихся и взрывоопасных газов до 2000 *ат*. В. Жужиков

36463. Теплоотдача при конденсации движущегося пара на поверхности горизонтальной трубы. Сугавара, Митиёси, Минамия (The condensation of vapour flowing normal to a horizontal pipe. Sugawara Sugao, Michiyoshi Itaru, Minamiyama Tatsuo), Proc. 6th Japan Nat. Congr. Appl. Mech., 1956. Tokyo, 1957, 385—388 (англ.)

Теоретически исследовано влияние скорости набегающего потока пара U_∞ на теплоотдачу при его конденсации на поверхности горизонтальной трубы. При рассмотрении предполагалось, что т-ра поверхности конденсатной пленки равна т-ре насыщения и изменяется линейно по ее толщине. Установлено, что как локальные, так и средние значения коэф. теплоотдачи $\alpha_{ср}$ для движущегося пара выше, чем для неподвижного, и возрастают с увеличением U_∞ и давления. При $U_\infty = 40$ *м / сек* $\alpha_{ср}$ в 2—3 раза больше $\alpha_{ср}$ для неподвижного пара. Р. Артым

36464. Пленочное кипение текущих недогретых жидкостей. Мотт, Бромли (Film boiling of flowing zubcooled liquids. Motte Eugene Y., Browley Lewy A.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 11, 1921—1928 (англ.)

Исследована теплоотдача при пленочном кипении C_6H_6, CCl_4, C_2H_5OH и гексана в условиях вынужденной конвекции на поверхности горизонтальной графитовой трубки длиной 200 *мм*, нагреваемой пропускаемым по ней электрич. током. Опытная установка описана в работе Бромли и др. (см. РЖХим, 1955, 10916). Применялись графитовые трубки наружным диам. 9,8; 12,6 и 16,2 *мм*; скорость жидкостей изменялась в пределах $W = 0{,}9 \div 4$ *м/сек*, а разность между т-рой кипения и т-рой жидкости составляла $\Delta t = 11 \div 45°$. Экспериментально определенные значения коэф. теплоотдачи h при $W = \mathrm{const}$ нанесены на графики в зависимости от Δt. Установлено, что h возрастает по мере увеличения W и Δt, так как при этом уменьшается толщина паровой пленки, отделяющей поверхность нагревания от жидкости. При $W > 2{,}4$ *м/сек* и $\Delta t = 45°$ величина h в 4 раза выше соответствующего значения для жидкости, находящейся при т-ре кипения $(\Delta t = 0)$; при этом достигаются значения h, близкие к получаемым при пузырьковом кипении и значения уд. тепловой нагрузки намного выше наблюдающихся при пузырьковом кипении. Анализ опытных данных показал, что перенос тепла в паровой пленке происходит путем конвекции: роль мол. теплопроводности незначительна. См. РЖХим, 1956, № 9, 27928. Ю. Петровский

36465. Теплопередача в реакторе высокого давления. Вернон, Слепцевич (Heat transfer in a high pressure reactor. Vernon Leon N., Sliepcevich C. M.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 12, 1945—1948 (англ.)

Исследованы сопротивления и теплопередача при течении капельной жидкости в спиральном канале полукруглого сечения с радиусом 3,2 *мм*. Спиральный канал выполнен на наружной поверхности полого цилиндра с внешним диам. 44,5 *мм* и внутренним диам. 32 *мм*, который запрессован в цилиндрич. корпус реактора с наружным диам. 65 *мм*, длиной 770 *мм* из нержавеющей стали, предназначенного для работы при давл. до 280 *кг/см²* и т-ре до 480°. Шаг между витками спирального канала равен 9,5 *мм*. Для определения сопротивления через канал прокачивалась вода и измерялась потеря напора; полученные данные представлены графически в виде зависимости фактора трения в ур-нии Фаннинга $f = 2gD_e\ (\Delta P)/(L \cdot v^2 \varrho)$ от $\mathrm{Re} = 30 \div 12\,000$, где g — ускорение силы тяжести;

$D_э$ = 0,0039 *м* — эквивалентный диаметр канала; ΔP — потеря напора, *кг/м²*; L = 9,45 *м* — длина канала; v — линейная скорость воды, *м/сек*; ϱ = 1000 *кг/м³* — уд. вес. воды. Установлено, что опытные данные хорошо согласуются с зависимостью, выявленной Прандтлем (Prandtl L. Essentials of fluid dynamics. London, Blackie and Son, 1949), особенно в области Re > 500. Теплопередача исследовалась при нагревании воды в канале за счет конденсации водяного пара при небольшом избыточном давлении, а также в условиях нагревания и охлаждения воздуха в пустом и заполненном насадкой реакторе (стальные шарики диам. 4,8 *мм* и алюминиевые шарики диам. 6,3 *мм*). Значения общего коэф. теплопередачи от конденсирующегося пара к воде составили 1640—2640 *ккал/м² час град*, что соответствует в исследованном реакторе тепловым нагрузкам 2800—7600 *ккал/час*. Система теплообмена пригодна для реакторов высокого давления, в которых осуществляются экзотермич. или эндотермич. р-ции; при этом исключается необходимость в спец. змеевиковых поверхностях охлаждения или внешних рубашках, а термич. напряжения в корпусе реактора значительно снижаются. Ю. Петровский

36466. **Определение коэффициента теплопередачи в конденсаторе холодильной установки. Ч. 3. Нагаока, Минами,** Рэйто, Refrigeration, 1956, 31, № 350, 35 (японск.)

На основании опытов установлено, что коэф. теплопередачи изменяется от 560 до 930 *ккал/м² час град* при изменении скорости воды от 0,155 до 0,365 *м/сек*. М. Гусев

36467. **Применение аминов для теплообменных аппаратов. Каянне** (Amiinien käytöstä lämmönsiirtimien kemiallisessa huollossa. Kajanne Paavo), Tekn. aikakauslehti, 1957, 47, № 11, 313—317, 326 (финск.; рез. англ.)

Отмечена возможность использования алкиламинов с длинной цепью для повышения интенсивности теплообмена за счет образования несмачиваемых защитных пленок на стали и удаления продуктов коррозии. В опытах, проведенных в заводских условиях с использованием алкиламинов, достигнуто увеличение интенсивности теплообмена на 5—10%. Л. Херсонская

36468. **Расчет теплообменника и условия его работы.** II. **Слейд** (Heat exchanger design and operation (2). Slade Frank H.), Chem. Prod., 1957, **20,** № 5, 196—197 (англ.)

Рассмотрено определение средней расчетной разности т-р для многоходовых кожухотрубных теплообменников и приведены вспомогательные графики для ее вычисления. Часть I см. РЖХим, 1957, 76188. Ю. Петровский

36469. **Скорость изменения температуры тел простой геометрической формы. Пашкис, Глинка** (Rate of temperature change of simple shapes. Paschkis Victor, Hlinka J. W.), Trans. ASME, 1957, **79,** № 8, 1742—1748. Discuss., 1748—1750 (англ.)

Построены диаграммы (Д), позволяющие определить скорость изменения т-ры внутри плиты, цилиндра, шара и на их поверхности. Для построения Д использован метод электрич. аналогий. Скорость изменения т-ры на поверхности тела определялась с помощью теоретич. ур-ний. Приведены образцы Д и указаны пределы их применения. Р. Артым

36470. **Высокотемпературные нагреватели радиационного типа. Мак-Карти** (Radiant design of high temperature heaters. McCarthy L. J.), Chem. Engng Progr., 1957, **53,** № 3, M152—M153 (англ.)

Приведены замечания автора относительно ограниченности применения выведенного им ур-ния. См. РЖХим, 1957, 76187. Т. Колач

36471. **Электрические печи с вольтовой дугой для металлургической и химической промышленности. Бек** (Lichtbogenöfen. Öfen für die stahlerzeugende und chemische Industrie. Beck Ferdinand), Berg- und Hüttenmänn. Monatsh., 1957, **102,** № 11, 283—291 (нем.)

36472. **Охлаждение периодически действующих аппаратов. Фазоли** (Il raffreddamento nelle apparecchiature discontinue. Fasoli Ugo), Chimica e industria, 1957, **39,** № 2, 83—92 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Выведено ур-ние для определения продолжительности охлаждения периодически действующих аппаратов в зависимости от т-р охлаждаемой среды в начале и конце процесса, т-ры охлаждающей среды и других факторов. Указано на возможность применения аналогичного ур-ния для процесса нагревания аппаратов. Отмечены наиболее выгодные условия работы и особенности конструкции аппаратов. В качестве охлаждающих сред рассмотрены вода, рассол и полученный под вакуумом пар. Даны сведения о выборе наиболее выгодного способа охлаждения. Из резюме автора

36473. **Применение циклона в качестве газового холодильника. Магнуссон** (Cyklonen som gaskylare. Magnusson Karl), VVS, 1957, **28,** № 8, 223—224 (шведск.)

Даны ур-ния для определения коэф. теплоотдачи от газа к стенке циклона, который применялся в качестве теплообменника для охлаждения газового потока. Приведено ур-ние для расчета потери напора в циклоне. К. Герцфельд

36474. **Заполнение пор тяжелым газом улучшает теплоизоляцию. Эмерсон, Стейблер** (Heavy intra-porous gas reduces refrigerator insulation needs. Emerson W. H., Staebler L. A.), Refrig. Engng, 1957, **65,** № 10, 33—36, 90, 92 (англ.)

Размещение пористого теплоизоляционного материала в атмосферу тяжелых газов приводит к уменьшению эффективного коэф. теплопроводности, улучшению теплоизоляции (И) и уменьшению требуемой толщины слоя И; напр., заполнение И из шлаковаты фреоном-12 уменьшает теплопотери вдвое. Рассмотрены различные методы выполнения газонаполненной И и указаны свойства некоторых оболочек, в частности полиэфирных пленок типа миляра; приведены данные о результатах испытания проницаемости таких пленок в течение 15 лет. А. Ровинский

36475. **Долговечность изоляции холодильных камер. Часть I. Паровой барьер, стеклянная вата. Саймонс** (Building insulation life into refrigerated units. Part 1 — vapor barriers, glass, wool. Simons Edward), Food Engng, 1957, **29,** № 2, 118—119, 121—122 (англ.)

Рассмотрены требования, предъявляемые к теплоизоляционным материалам для холодильных камер, и отмечено, что долговечность их службы в решающей степени определяется эффективностью влагозащитных слоев. Приведена схема измерения теплопотерь и температурного поля в слое изоляции. А. Ровинский

36476. **Новое в технике охлаждения. Аренд** (Developments in low-temperature refrigeration. Arend A. G.), World Refrig., 1957, **8,** № 12, 671—675 (англ.)

Кратко рассмотрены некоторые усовершенствования в установках умеренного охлаждения, а также области применения этих установок (при разделении воздуха, коксового газа, нефтяных газов, в произ-ве аммиака). Ю. Петровский

36477. **Выпарка растворов с использованием низкотемпературного теплоносителя. Пейсахов И. Л.,** Цветн. металлы, 1957, № 12, 41—44

Для понижения т-ры кипения р-ров и значительно-

го повышения скорости их выпаривания предлагается через выпариваемый р-р продувать воздух, который для полного насыщения водяными парами достаточно барботировать на глубину 5—10 *см*; применение этого метода не приводит к увеличению расхода тепла (греющего пара), но ускоряет процесс в 2,5 раза.

А. Ровинский

36478. Расчет колонн для ректификации многокомпонентных смесей. Хенгстебек (Design of multi-component distillation towers. Hengstebeck R. J.), Petrol. Engr, 1957, **29**, № 12, C6—C12 (англ.)

Изложен графич. метод расчета колонн для ректификации многокомпонентных смесей (определение требующегося числа теоретич. тарелок, миним. и оптимального флегмового числа, положения тарелки для ввода исходной смеси), основанный на замене сложной смеси бинарной, образованной эффективными ключевыми компонентами, каждый из которых объединяет группу компонентов с близкими т-рами кипения. Определение рабочего флегмового числа, близкого к оптимальному, может быть выполнено без предварительного определения миним. его значения. Метод распространен на случаи расчета колонн с двумя вводами смесей различного состава и с промежуточными выводами продуктов разделения.

Ю. Петровский

36479. Влияние толщины ситчатой ректификационной тарелки и свойств жидкости на эффективность тарелки и падение давления. Джонс, Ван-Уинкл (Variables in perforated plate column efficiency and pressure drop. Effect of plate thickness and system properties. Johnes P. D., Van Winkle Matthew), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 2, 232—238 (англ.)

Экспериментально исследовано влияние толщины t ситчатой ректификационной тарелки (Т), а также плотности ρ_L и поверхностного натяжения σ жидкости (Ж) на к. п. д. Т и падение давление Δp. Опыты проводились на колонке диам. 76 *мм* (РЖХим, 1957, 76202) с бинарными смесями *n*-октан-толуол, *n*-гептан-метилциклогексан и четыреххлористый углерод-бензол (I). Для всех систем с увеличением отношения t/d (d — диам. отверстий на Т) в области 0,46—2 при прочих неизменных параметрах к. п. д. несколько падает и существенно возрастает скорость паров $V_{\text{миним}}$, ниже которой Т прекращает работу. Δp практически не зависит от t/d, но быстро увеличивается с V. На значение $V_{\text{миним}}$ сильное влияние оказывает изменение состава Ж в кубе, сопровождающееся изменением σ; так, для системы I с уменьшением содержания CCl_4 $V_{\text{миним}}$ существенно уменьшается. Эксперим. результаты хорошо интерпретируются в свете исследований по истечению Ж через короткие трубы. Сделаны некоторые допущения о характере движения Ж и пара и получено выражение для скорости пара через отверстия в Т: $V_h^2 = C \cdot H_L \cdot \rho_L / [(\sigma d)^{2/3} \rho_W (\rho_L - \rho_G)^{1/3}]$, где ρ_L, ρ_G и ρ_W — плотности Ж, пара и воды, H_L — гидравлич. напор Ж на Т, выраженный через высоту столба воды, C — константа.

А. Ровинский

36480. Исследование разделительного действия дефлегматора. Кодзима, Хино (Kojima Kazuo, Hino Takehiko), Нихон дайгаку, когаку, кэнкюсё ихо, J. Res. Inst. Technol., Nihon Univ., 1956, № 13, 117—120 (японск.; рез. англ.)

Исследовано разделительное действие противоточного конденсатора, выполненного из стеклянной трубки внутренним диам. 50 *мм* и высотой 350 *мм* с рубашкой, через которую пропускалась охлаждающая вода. Разделению подвергались смеси воды и метанола при атмосферном давлении. Составы продуктов разделения удовлетворительно согласуются с расчетными, установленными на основании известного ур-ния Релея для случая фракционированной конденсации бинарной смеси.

Ю. Петровский

36481. Установка промышленного типа для исследования тарелок. Маннинг, Марпл, Хайндс (A plant-scale unit for distillation tray research. Manning Earl, Jr, Marple Stanley, Hinds G. P., Jr), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 12, 2051—2054 (англ.)

Для исследования гидродинамики и массообмена на больших тарелках (Т) сооружена установка, включающая ректификационную колонну с двумя выносными кипятильниками, нагреваемыми паром, и четырьмя выносными конденсаторами с суммарной поверхностью теплопередачи 308 *м*²; сборник флегмы емк. 4,8 *м*³; три резервуара для хранения жидких смесей емкостью по 64 *м*³ каждый; питательные насосы, коммуникационные линии и систему контроля и регулирования. Колонна диам. 1525 *мм* и высотой 9,8 *м* имеет 19 смотровых окон диам. 125 *мм* для наблюдения и фотографирования, 172 отверстия для ввода различных измерительных устройств, три люка диам. 450 *мм*. Опорные кольца для установки Т расположены на расстоянии 150 *мм* друг от друга, что позволяет в широких пределах изменять расстояние между Т. Исследования проводятся с различными бинарными и многокомпонентными смесями, чаще всего с системой изооктан — толуол: она легко и точно анализируется по показателю преломления и для нее известны точные данные об относительной летучести. Приведены данные, характеризующие работу Т с 23 круглыми колпачками.

Ю. Петровский

36482. Определение высоты насадки, эквивалентной теоретической тарелке, при ректификации бинарных смесей. Гранвилл (Estimation of H. E. T. P. values for binary distillation columns. Granville W. H.), Brit. Chem. Engng, 1957, **2**, № 2, 70—74 (англ.)

Минимальные значения высоты насадки, эквивалентной одной теоретич. тарелке (ВЭТТ), соответствуют предельным скоростям пара, при которых колонна приближается к режиму захлебывания. В этих условиях для насадки из колец Рашига в колонне для ректификации бинарных смесей величина ВЭТТ может быть вычислена по ур-нию: ВЭТТ $= 28\ D_p M_a\ (G/L)$, где D_p — диаметр кольца; M_a — средний наклон кривой равновесия; G/L — отношение мол. потоков пара и жидкости. Из приведенного ур-ния следует, что ВЭТТ прямо пропорциональна D_p.

Ю. Петровский

36483. Общие закономерности процессов абсорбции в ротационных абсорберах с большим числом оборотов. Ганз С. Н., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 11, 1604—1614

Экспериментально исследован процесс массопередачи при абсорбции (А) газов р-рами в одно- и многосекционных ротационных горизонтальных аппаратах с большим числом оборотов диска и прямоточным движением газа и жидкости. Опыты проведены с системами N_2O_3 — р-р $Ca(OH)_2$, N_2O_3 — H_2SO_4, NO — р-р $FeSO_4$, NO — р-р HNO_3, H_2S — мышьяково-содовый р-р, NH_3 — вода; приведены ур-ния для определения значения коэф. абсорбции в зависимости от окружной скорости дисков $V_д$, конц-ии поглощаемого компонента C и числа оборотов вала n. Увеличение $V_д$ до ~ 25 *м/сек* вызывает интенсивное распыление с образованием газо-жидкостной смеси, что приводит к значительному увеличению скорости А. При $V_д = 25$ *м/сек* достигается наибольшее развитие поверхности фазового контакта, и скорость А приобретает максим. значение. При дальнейшем уве-

личении $V_д$ структура газо-жидкостной смеси разрушается, пузырьки сливаются в укрупненные комплексы и скорость А падает до некоторой величины, которая затем остается постоянной. Наиболее эффективными являются диски с лопатками шириной (0,1—0,071) $\pi D_д$ (где $D_д$ — диаметр диска), разрезанными по периферии, отогнутыми навстречу друг другу и развернутыми под углом 15—17°. Важным турбулизирующим фактором является линейная скорость газа, оптимальное значение которой лежит в пределах 0,7—2,5 *м/сек.*
А. Ровинский

36484. **Расчет аппаратов для сушки газов, содержащих хлористый водород. Дикий, Ключовский** (Výpočet aparátov na sušenie plynov polárnymi plynmi. Dykyj Jaroslav, Klúčovský Pavol), Chem. průmysl, 1957, 7, № 8, 397—401 (словацк.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Дан способ расчета сушки, основанной на том, что газ, содержащий HCl и водяные пары, приводится в соприкосновение с соляной к-той определенной конц-ии; при этом происходит не только поглощение водяных паров соляной к-той, но и выравнивание конц-ии HCl в газе. По резюме авторов

36485. **Отделение борной кислоты от ионов хлора при помощи ионообменных смол. Ямабэ, Симодзё** (Yamabe Takeo, Shimojo Utako), Сэйсан кэнкю, Monthly J. Inst. Industr. Sci., Univ. Tokyo, 1957, 9, № 9, 353—354 (японск.)

36486. **Определение размеров экстракторов с вращающимися дисками. Реман** (How to size rotating disc contactors. Reman G. H.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 9, 269—270 (англ.)

Рассматривается вопрос об определении производительности и эффективности экстрактора (для двух ограниченно смешивающихся жидкостей с разными уд. весами), представляющего собой вертикальный цилиндрич. сосуд с прикрепленными к стенкам кольцевыми перегородками и валом, снабженным дисками, число которых равно числу перегородок. Указанные перегородки и диски делят аппарат по высоте на ряд секций. Указывается, что производительность возрастает с уменьшением числа оборотов вала N (об/сек) и отношения расходов дисперсной и сплошной фаз, а также с увеличением диаметра отверстий в дисках и высоты секций H (*м*). Исходя из того, что размер образующихся капель пропорционален расходу энергии, найдено, что одной из определяющих величин является комплекс $N^3R^5(HD^2)$, где R и D — диаметр диска и колонны (*м*), соответственно. Другой характерной величиной является отношение η/H, выражающее число теоретич. ступеней разделения на 1 *м* высоты. При $N^3R^5/(HD^2) \leqslant 0{,}1$ отношение $\eta/H \approx D^{-0{,}15}$.
В. Коган

36487. **Кинетика экстракции в системе жидкость — жидкость, сопровождаемой химической реакцией. Фудзинава, Маруяма**, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 2, 75—79 (японск.; рез. англ.)

Исследованы системы йод — $Na_2S_2O_3$, $CH_2ClCOOH$ — NaOH, $CH_3(CH_2)_2COOH$ — NaOH и C_6H_5COOH — NaOH, причем йод и органич. к-ты использовались в виде р-ра в бензоле, а $Na_2S_2O_3$ и NaOH в виде р-ра в воде. Опыты проводили при известной поверхности массопередачи в сосуде с мешалками (25—100 об/мин), одна из которых находилась в верхнем слое, другая в нижнем. Было найдено, что в первый период скорость экстракции до некоторого крит. значения описывается ур-нием:

$$N = fq\,(m/k_B + 1/k_W)^{-1} + mC_B\,(m/k_B + 1/k_W)^{-1},$$

где N — скорость экстракции (*кг-моль/м²час*); m — коэф. распределения; k_B, k_W — пленочные коэф. массопередачи соответственно для бензола и воды (*м/час*); q — конц-ия в-ва в воде (*кг-моль/м³*); C_B — конц-ия в-ва в бензоле (*кг-моль/м³*); $f = D_1/D_2$ (D_1 и D_2 — коэф. диффузии йода и иона йода в воде. Далее скорость экстракции становится постоянной и описывается ур-нием: $N = k_B C_B$. Было изучено влияние т-ры и скорости перемешивания на коэф. массопередачи в бензоле k_B.
К. Сакодынский

36488. **Исследование массообмена в зернистом слое хорошо растворимых веществ. Стрельцов В. В., Комаровский А. А.**, Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 1957, 44/58, 3—17

Исследован процесс растворения слоя кристаллов поваренной соли в потоке воды в интервале диаметров частиц 0,001—0,007 *м*, скоростей жидкости 0,0018—0,14 *м/сек*, т-р 17,3°—30,0° и высот слоя 0,04—0,2 *м*. Предложены методы определения свободного объема слоя соли в ходе растворения и ур-ния для определения характеристик твердой фазы и коэф. массопередачи в условиях неустановившегося процесса. Получено ур-ние, применимое в области чисел $Re = 1 \div 1900$, $Nu'/(Pr')^{0{,}4} = 1{,}4\,(Re^{0{,}2} + 0{,}102\,Re^{0{,}8})$, где $Nu' = \beta_f d_{экв}/D$ — диффузионный критерий Нуссельта; β_f — коэф. массопередачи, *м/сек*; $d_{экв}$ — эквивалентный диаметр, *м*; D — коэф. диффузии, *м²/сек*; $Pr' = \nu/D$ — диффузионный критерий Прандтля; ν — кинематич. вязкость жидкости, *м²/сек*; $Re = V_ф \cdot d_{экв} / \nu \cdot V_{св}$, $V_ф$ — скорость фильтрации, отнесенная ко всему сечению аппарата, *м/сек*; $V_{св}$ — свободный объем слоя.
А. Каган

36489. **Исследование дробления. Модифицированная форма закона Кика. Холмс** (A contribution to the study of comminution. A modified form of Kick's law. Holmes J. A.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 2, 125—141. Discuss., 141—156 (англ.)

Дан подробный сравнительный анализ трех основных теорий измельчения Риттингера, Кика и Бонда. Показано, что при измельчении неоднородных хрупких материалов (М) теории Риттингера и Кика несостоятельны. Выведено общее ур-ние измельчения: $W = W_i\,[1 - (1/R)^r]\,(100/a)^r$, где W — работа, затрачиваемая на измельчение данного М от начального размера F до конечного размера a, *квт-ч/тн*; W_i — теоретич. значение работы, необходимой для измельчения данного М для получения помола, в котором $\geqslant 80\%$ частиц имеют размер 100 μ, *квт-ч/тн*; $R = F/a$; r — величина, характеризующая степень отклонения реального процесса от закона Кика. r зависит не только от свойств М и типа мельницы, но также и от скорости приложения разрушающей нагрузки. Разработан метод вычисления W_i и r, подтвержденный большим кол-вом эксперим. данных по измельчению неоднородных М в шаровых мельницах. Показано, что для многих минералов r и W_i для различных типов шаровых мельниц остаются практически постоянными независимо от размера частиц.
Б. Сумм

36490. **Последние достижения в области грохочения влажных материалов. Бурстлейн** (Progrès récents dans le domaine du tamisage direct des matières humides. Burstlein E.), Rev. ind. minérale, 1957, 39, № 5, 401—421 (франц.)

Обзор. Библ. 17 назв.
З. Хаимский

36491. **Газгольдеры, работающие при давлении до 10 *ати*, и материалы, применяемые для их изготовления. Кагэи**, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 10, 26—28 (японск.)

36492 К. Курс химической технологии. Том 1. Вып. 1. Процессы и аппараты химических производств. Алекса (Curs de chimie tehnologică. Vol. 1. fasc. 1. Procese şi aparate în industria chimică. Alexa V. Cluj, Ministerul Învăţămîntului, 1957, 310 p., il., 8 lei.-Litogr.) (рум.)

36493 П. Электрофильтр для очистки от пыли паровоздушной смеси из сушилок бурого угля. Мут (Schlotelektrofilter für die Brüdenentstaubung von Braunkohlentrocknern. Muth Georg) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 965576, 13.06.57

Электрофильтр в вытяжной шахте сушилки состоит из осадительных пластин, коронирующих электродов, желобов для спуска уловленной пыли и сборного бункера. В камерах, образованных входными каналами, размещается вспомогательный электрофильтр для предварительной очистки паровоздушной смеси со своими листовыми осадительными пластинами, являющимися продолжением указанных жалобов, и коронирующими электродами, которые соединены между собой и коронирующими электродами основного электрофильтра. Ю. Скорецкий

36494 П. Фильтр. Егер (Filter. Jäger Ernst Paul). Пат. ГДР 13142, 29.04.57

Предложен фильтр для очистки газов или смесей газов от взвешенных в них твердых частиц со сравнительно низкой т-рой плавления. Процесс очистки газа складывается из стадий: осаждения частиц, их расплавления и удаления расплава. На 1-й стадии происходит осаждение взвешенных в газе твердых частиц на поверхности охлаждаемых теплообменных элементов. На 2-й стадии доступ газа в фильтр прекращается, а в теплообменные элементы подается теплоноситель. На 3 стадии расплавленный продукт из нижней части аппарата отводится через установленный в днище штуцер. Для бесперебойной подачи газа предусмотрена параллельная установка двух попеременно включаемых фильтров. В. Реутский

36495 П. Фильтрующие перегородки, устойчивые к высоким температурам. Силверман, Дейвидсон (High temperature filtering medium. Silverman Leslie, Davidson Robert A.). Пат. США 2758671, 14.08.56

Предложены фильтрующие перегородки (ФП), предназначенные для фильтрации горячих газов в фильтрах, снабженных приспособлениями для отдувки оседающей на фильтрующей поверхности пыли. В частности, предложенные ФП могут быть использованы при изготовлении рукавных фильтров. ФП состоят из трех слоев: наружные слои матерчатые, а внутренний слой — из войлока, ваты или какого-нибудь другого волокнистого материала. Подбор материалов для изготовления внутреннего и наружных слоев ФП осуществляется в зависимости от т-ры фильтруемых газов и от размеров взвешенных в газе частиц. Так, напр., для фильтрации силикатной пыли с диаметром частиц порядка 0,3 μ при т-ре фильтруемых газов до 132° предложено использовать в качестве внутреннего слоя стеклянное волокно, а в качестве наружных слоев материал «орлон». Путем соответствующего подбора материалов могут быть получены ФП, устойчивые к т-рам вплоть до 1100°. Применение предложенных ФП позволяет полностью или частично избежать при промышленной очистке газов от пыли предварительного охлаждения. В. Реутский

36496 П. Фильтр непрерывного действия с ванной для промывки. Геннерман (Mit Flüssigkeitsbad ausgestattetes Umlauffilter. Gennermann Robert) [Delbag-Luftfilter G. mb. H.]. Пат. ФРГ 1002736, 1.08.57

Описывается конструкция электростатич. фильтра непрерывного действия, состоящего из вертикальной бесконечной ленты, на которой установлены фильтрующие ячейки (ФЯ). ФЯ изготавливаются из материалов, способных приобретать электростатич. заряд за счет трения проходящих газов (напр., полиэтилен). Принцип действия фильтра заключается в том, что под действием проходящего газа ФЯ заряжаются и притягивают к себе пыль из газа. Загрязненные ФЯ опускаются внизу (на повороте) в водяную ванну, в которой электростатич. заряды нейтрализуются и пыль оседает под действием силы тяжести на дно ванны. Чистые ФЯ, выходя из воды, обдуваются теплым воздухом и затем поступают в рабочую зону фильтра. Я. Дозорец

36497 П. Сепаратор. Стивенсон (Separating apparatus. Stevenson Calvin). Пат. США 2777576, 15.01.57

Описан сепаратор для отделения пыли от более крупных частиц. Сепаратор состоит из сужающегося книзу наклонного желоба (Ж) с прямоугольным поперечным сечением. В Ж на определенном расстоянии друг от друга параллельно и наклонно к горизонту установлены несколько перегородок, приваренных к двум противоположным стенкам Ж и не доходящих до двух других стенок Ж. Сортируемый материал поступает из бункера в пространство между краями перегородок и верхней наклонной стенкой Ж, куда нагнетается воздух, увлекающий пыль в каналы между перегородками. Крупные частицы удаляются через нижнюю горловину Ж, куда они попадают, ссыпаясь по наклонным перегородкам. Б. Сумм

36498 П. Метод и устройство для выделения чистой жидкости из суспензий (Procédé et dispositif pour la séparation du liquide des liquides contenant des parties solides) [N. V. Algemeen Technisch Ontwerpbureau Alto]. Франц. пат. 1128615, 8.01.57

Принцип действия устройства основан на пропускании суспензии через сосуд, вертикальная скорость жидкости в котором меньше скорости осаждения частиц. Устройство применяется при определении конц-ии суспензии на основании сравнения свойств (электрич. сопротивление) суспензии и чистой жидкости. З. Хаимский

36499 П. Фильтр для жидкости (Vaeskefilter) [Erik Daniel Hvidt]. Датск. пат. 83199, 29.07.57

Описывается конструкция фильтра, который собирается из отдельных царг. Внутри каждой царги имеется одна горизонтальная фильтрующая перегородка. При сборке фильтра образуются разделенные фильтрующими перегородками пространства, в одни из которых подается суспензия, а из других отводится фильтрат. Такая конструкция фильтра позволяет очень легко менять поверхность фильтрации и производить демонтаж. К. Герцфельд

36500 П. Фильтровальная установка. Свенсен (Anordning ved filtreringsanlegg. Swensen Gunder) [Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab]. Норв. пат. 85379, 18.04.55

Описана фильтровальная установка, состоящая из мешочного фильтра и устройства для автоматич. переключения процессов фильтрования и отделения осадка от ткани обратным толчком фильтрата. К. Герцфельд

36501 П. Усовершенствованный вакуум-фильтр с вращающимися дисками (Verfahren und Vorrichtung zum Filtern von Flüssigkeiten) [Isaac Braithwaite and Son Engineers]. Пат. ФРГ 964322, 23.05.57

Усовершенствование состоит в том, что на каждом диске в 2 концентрич. ряда расположены короткие горизонтальные лопасти, которые при вращении дисков перемешивают суспензию и предотвращают осаж-

дение твердых частиц на дно фильтра. Фильтр такой конструкции может быть применен для разделения суспензий, содержащих вспомогательные фильтрующие в-ва. В. Реутский

36502 П. **Магнитный фильтр. Бергстрём, Стражницкий** (Magnetiskt filter. Bergström A. E., Straznicky F.) [Svenska AB Gasaccumulator]. Шведск. пат. 158278, 26.03.57

Фильтровальная перегородка состоит из свободно засыпанных стеклянных шариков, покрытых последовательно тремя слоями: Ni-Fe-Ni; фильтровальная перегородка может представлять собой также фарфоровую плитку с каналами, поверхность которых покрыта слоем магнитного материала. К. Герцфельд

36503 П. **Фильтр с намывным слоем вспомогательного фильтрующего вещества на металлической перфорированной опорной поверхности. Зданский** (Anschwemmfilter mit durchbrochenem, metallischem Stützkörper für die Anschwemmschicht. Zdansky Ewald A.). Швейц. пат. 318806, 15.03.57

Фильтр состоит из грубой металлич. сетки, уложенной на сравнительно толстом листе металла, и опирающегося на сетку тонкого перфорированного листового железа (1000 *отв/см*^{2}). Отверстия в сетке конич. и обращены меньшим основанием к намывному слою; площадь каждого отверстия $\leqslant$ 0,15 *мм*^{2}. В. Реутский

36504 П. **Фильтровальная перегородка** (Milieu de filtration) [Komline-Sanderson Engineering Corp.]. Франц. пат. 1117520, 23.05.56

Предлагаемая перегородка состоит из винтовой спирали (ВС), которая может навиваться в виде цилиндра или накладываться в виде ряда прямолинейных участков, образуя полотно или непрерывную ленту, перемещающуюся на барабанном или ленточном фильтре. ВС можно растягивать или сжимать в зависимости от размеров частиц осадка. Цилиндрич. пространство внутри ВС можно использовать в качестве канала для удаления фильтрата или заполнять фильтрующим материалом. З. Хаимский

36505 П. **Новый тип вспомогательного вещества для фильтрования и способ его получения** (Nouveau type d'adjuvant de filtration et son procédé d'obtention) [Carbonisation et Charbons Actifs]. Франц. пат. 1116958, 15.05.56

Вспомогательное в-во (ВВ) представляет собой древесный уголь, полученный сухой перегонкой, или активированный уголь, имеющий следующий гранулометрич. состав (в %): остаток на сите 100—0; на сите 200—7,9; на сите 300—9,45; проходит сквозь сито 300—82,65 (размеры отверстий сит в *мм* соответственно 0,2; 0,089; 0,053). Такое ВВ получается классификацией порошка угля и обладает значительно более высокой эффективностью по сравнению с ВВ из неклассифицированного порошка. З. Хаимский

36506 П. **Способ получения эмульсий. Венк** (Verfahren zur Herstellung von Emulsionen. Wenk Paul) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 961345, 4.04.57

Предложен метод получения эмульсий с помощью механич. колебаний, отличающийся тем, что эмульгируемые жидкости подвергаются одновременному воздействию ультразвуковых и дозвуковых (с частотой до 100 кол/сек) колебаний. Это дает возможность расширить диапазон конц-ий в-в, в пределах которого может быть осуществлено эмульгирование. В. Коган

36507 П. **Установка для предварительной обработки порошкообразных компонентов смеси. Кремер** (Vorschalt-Einrichtung zur Vorbehandlung pulverförmiger Gemischkomponenten. Krämer Wilhelm) [Schenk Filterbau G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 965317, 6.06.57

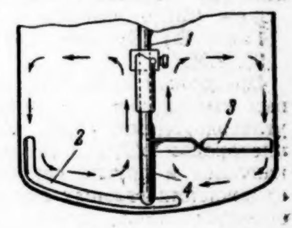
Установка предназначена для непрерывной подачи порошкообразного материала (ПМ) в смесительный аппарат (СА), в котором находится жидкость, не допускающая соприкосновения с воздухом. Между бункером для ПМ и СА предусмотрен сосуд с горизонтальными ситами, в промежутках между которыми вращаются перемешивающие лопасти. Поступающий из бункера ПМ непрерывно перемешивается в токе инертного газа, движущегося противотоком к ПМ снизу вверх, после чего освобожденный от воздуха ПМ герметичным питателем подается в СА. В. Гриншпун

36508 П. **Аппарат для смешения и диспергирования вязких жидкостей** (Omrørings-og findelingsapparat til viskose blandinger) [Firmaet H. J. Henriksen & G. Kähler]. Датск. пат. 81595, 10.12.56

Предложено устройство, которое состоит из двух пропеллерных мешалок, сидящих на одном валу и имеющих противоположный наклон пропеллеров. Вал располагается коаксиально в цилиндрич. диффузоре, высота которого делается не меньше, чем расстояние между пропеллерами. Диффузор выполняется в виде цилиндра, стенки которого сделаны из стержней, скрепленных ободами, при этом острые края стержней направлены навстречу потоку перемешиваемой жидкости. К. Герцфельд

36509 П. **Мешалка для приготовления пастообразных эмульсий. Малер** (Agitateur pour la préparation de pâtes émulsionnées. Mahler Emile) [Soc. Française de Produits Aromatiques (Etablissements Gattefosse) Soc. An.]. Франц. пат. 1127615, 20.12.56

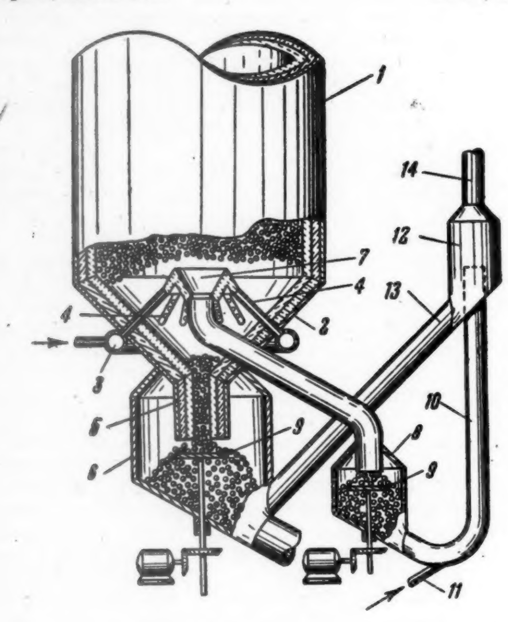
Мешалка состоит из вала *1*, на котором укреплена якорная лопасть *2*. В средней части *1* укреплена лопасть *3*, имеющая двойной наклон, причем прилегающая к валу часть лопасти перемещает массу вверх, а периферийная — вниз. *3* может быть зафиксирована в любом положении по вертикали. Между *2* и *3* можно расположить вспомогательную короткую лопасть *4*, имеющую тот же наклон, что и прилегающая к валу часть *3*. Над *3* расположена еще одна лопасть, имеющая также двойной наклон (на рис. не показано). При приготовлении пасты с помощью такой мешалки паста не содержит воздуха. Если необходимо, чтобы паста содержала определенное кол-во воздуха, то к последней лопасти дополнительно прикрепляется вертикальная лопасть, выступающая над уровнем пасты и способствующая вовлечению воздуха. З. Хаимский



36510 П. **Теплообменник с твердым теплоносителем. Мак-Интайр** (Pebble heat exchange chamber. McIntire Robert L.) [Phillips Petroleum Co]. Пат. США 2751212, 19.06.56

Предложена схема установки для нагревания газа или жидкости твердым гранулированным теплоносителем, а также система вывода и подачи гранулированных частиц (ГЧ). Нагретые топочными газами ГЧ поступают сверху в футерованную камеру *1* с конич. днищем *2*. Газ или жидкость, подлежащие нагреванию, поступают через коллектор *3* в перфорированные трубки *4*, распределяются по всему сечению *1*, проходят через нагретые гранулы, отнимая у них тепло, и отводятся из *1* сверху. Охладившиеся ГЧ через выходной канал *5* поступают в камеру *6*; часть ГЧ через центральную воронку *7* направляется в камеру *8*. Регулировка расхода ГЧ осуществляется тарельчатыми питателями *9*. ГЧ из *8* по линии *10* увлекаются потоком газа, поступающим по трубе *11*, в сепаратор

12, где отделяются крупные ГЧ; последние по линии 13 возвращаются в 6, а пыль уносится по трубе 14. ГЧ из 6 подаются в камеру для нагревания, откуда возвращаются в 1. З. Хаимский



36511 П. Удаление серы из охлаждаемых газов. Ворек (Sulfur removal in gas cooling. Voreck Wallace E.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2775311, 25.12.56

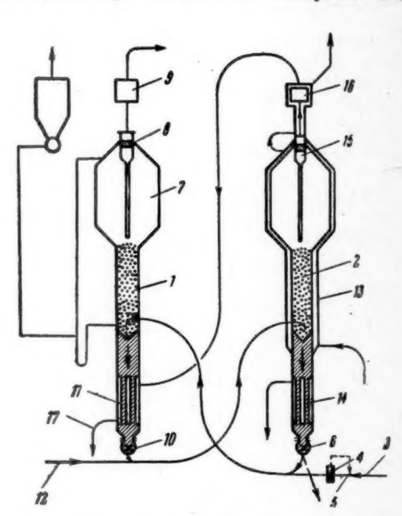
Предложен способ удаления из охлаждаемых газовых смесей, богатых предельными и непредельными углеводородами, серы, образующейся при окислении кислородом воздуха сероводорода, низкокипящих меркаптанов и других серусодержащих соединений. При охлаждении газовых смесей сера отлагается на теплообменных поверхностях и снижает эффективность теплопередачи. Предложено перед поступлением газа в холодильник вводить в него жидкое углеводородное масло, которое растворяет серу, предотвращая ее отложение на поверхности теплообмена. Жидкое масло удаляется из аппарата вместе с газом, отделяется в сепараторе, после чего из него выделяются дистилляцией сконденсировавшиеся при охлаждении углеводороды. А. Каган

36512 П. Трубчатый аппарат для получения льда. Трепо. Японск. пат. 6092, 29.08.55

Аппарат представляет собой вертикальный кожухотрубный теплообменник с широкой центральной циркуляционной трубой и горизонтальными направляющими перегородками в междутрубном пространстве. Центральная труба и теплообменные трубки заполняются водой, после чего осуществляется ее циркуляция при помощи вращающегося пропеллера, установленного в циркуляционной трубе. Одновременно с этим в междутрубном пространстве происходит циркуляция холодного рассола. После образования в теплообменных трубках льда вместо холодного рассола в междутрубном пространстве осуществляют циркуляцию теплого рассола, в результате чего лед отделяется от внутренней поверхности трубок и удаляется из аппарата через широкий штуцер. М. Гусев

36513 П. Непрерывный метод выделения газообразных или парообразных веществ из газов циркулирующим адсорбентом. Кант (Verfahren zur kontinuierlichen Entfernung und Gewinnung von gas- und dampfförmigen Stoffen aus Gasen mittels im Kreislauf geführter staubförmiger oder feinkörniger Adsorptionsmittel. Kahnt Helmut). Пат. ГДР 12570, 21.01.57

Описана схема адсорбционной установки, состоящей из адсорбера 1 и десорбера 2, заполненных перед началом работы свежим адсорбентом (А). По трубе 3 в середину 1 подается исходная газовая смесь, расход которой задается регулятором 4 и дросселем 5. Одновременно в 3 с помощью разгрузочного устройства 6 подается из 2 регенерированный А. В верхней части 1 создается взвешенный слой А, в котором происходит адсорбция выделяемого в-ва. Отработанный газ поступает в сепарационное пространство 7 и удаляется, проходя через циклон 8 и дополнительное устройство для очистки 9. В нижней части 1 находится слой осевших частиц отработанного А, отводимый из 1 разгрузочным приспособлением 10. Перед удалением А из 1 он нагревается в теплообменнике 11 за счет конденсации паров, поступающих из 2. Газ, применяемый для десорбции, напр. перегретый водяной пар, подается в среднюю часть 2 через перегреватель (на рис. не показан) по трубе 12. 2 снабжен нагревательной рубашкой 13 и работает аналогично 1; А перед выгрузкой из 2 охлаждается в теплообменнике 14. Пар, выходящий из 2, через циклон 15, дополнительное устройство для очистки 16 и 11 отводится по трубе 17 в конденсатор. Конденсат поступает в аппарат



для расслаивания, из которого выделяемое в-во отбирается в приемник (на рис. не показаны). В. Коган

36514 П. Оборудование для экстракции растворителями. Бергер (Solvent extraction equipment. Burger Leland L.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2743170, 24.04.56

Описана схема экстракции р-рителями в пульсационной колонне с перфорированными тарелками, отличающаяся устройствами для автоматич. регулирования вентилей на входе и выходе обеих фаз. К. Сакодынский

36515 П. Центробежный гидроэкстрактор непрерывного действия, предназначенный для удаления влаги из сахара, солей и других кристаллических веществ (Hydro-extracteur centrifuge à fonctionnement continu notamment pour «massecuites» de sucre, sels et d'autres substances cristallisées) [Officine Meccaniche e Fonderie A. Bosco S. p. A.]. Франц. пат. 1122808, 13.09.56

Гидроэкстрактор состоит из неподвижного кожуха, внутри которого вращается перфорированный барабан, выполненный в виде усеченного конуса с углом наклона стенок 18—22°. Барабан вращается на составном вертикальном валу, который проходит по оси внутри барабана. Внутри барабана на валу закреплены две горизонтальные перегородки, делящие внутреннюю полость барабана на ряд секций. Влажный материал непрерывно подается сверху на верхний диск и затем под действием центробежной силы прижимается к внутренней стороне барабана. Благодаря этому происходит частичное обезвоживание продукта. Внутри барабана расположены ножи, которые срезают осадок со стенки и транспортируют его в следующую секцию, где происходит вторая стадия обезвоживания. Из последней секции обезвоженный кристаллич. материал удаляется также с помощью ножа.

К. Сакодынский

36516 П. **Устройство для получения направленного, симметричного относительно вертикальной оси циркуляционного потока газов, паров или жидкостей.** Киттель (Vorrichtung zur Erzeugung von gerichteten, zur Vertikalachse symmetrischen Zirkulationsströmungen von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten. Kittel Walter). Швейц. пат. 318803, 15.03.57

Для обеспечения равномерного потока газа или жидкости в колонне при противоточном контакте жидкости с жидкостью или газом предлагается конструкция тарелок, состоящих из отдельных треугольных или квадратных элементов, снабженных прорезями. Последние на разных частях тарелки ориентированы в разных направлениях. В колонне тарелки устанавливаются на равных расстояниях друг от друга на вертикальном стержне, проходящем по оси колонны, и образуют плоскую или конич. поверхность, направленную вершиной вверх. Прорези в соответственных частях двух соседних тарелок расположены в разных направлениях.

В. Коган

36517 П. **Аппарат для контактирования.** Джонс, Гант (Contacting apparatus. Jones Edwin K., Gantt James E.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2720447, 11.10.55

Реагирующие пары по трубопроводам *1* и *2* поступают в распределительное устройство *3*, после чего они перемещаются в направлении снизу вверх внутри цилиндрич. перегородки *4*, расположенной соосно корпусу *5*, и уходят из аппарата по штуцеру *6*. Теплоноситель поступает в камеру *7*, проходит по U-образной трубке *8* и удаляется из камеры *9*. Штуцер *10* предназначен для отвода жидкости, которая может накопиться в нижней части корпуса *5*.

В. Жужиков

36518 П. **Аппарат для проведения эндотермических реакций между твердыми и газообразными средами.** Тотцек (Apparatus for the performance of endothermic reactions between solid and gaseous media. Totzek Friedrich) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2777813, 15.01.57

Предлагается метод ускорения эндотермич. р-ций, протекающих между мелкодисперсными твердыми углеродсодержащими частицами (Ч) и газом, напр., при получении водяного газа. В отличие от реактора (Р), работающего при неподвижном слое Ч, в предложенном Р скорость Ч относительно газов невелика. Вследствие этого газовая оболочка, окружающая Ч, не разрывается, что замедляет ход р-ции. Обычно с целью увеличения коэф. диффузии через оболочку повышают т-ру р-ции, что вызывает увеличение расхода O_2. Вместо этого предлагается производить разрушение оболочки с помощью волн звуковой частоты, вызывающих колебания Ч и газа с амплитудами различной величины. Выбираемая частота зависит от размера Ч, уд. веса Ч и вязкости газа. Указано, что предложенный метод ускорения р-ций может быть также использован в произ-ве $CaCN_2$, Na_2SO_4, NaCN.

Б. Сумм

36519 П. **Устройство для проведения химических реакций при высоких температурах** (Vorrichtung zur Durchführung chemischer Reaktionen bei hohen Temperaturen) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.]. Швейц. пат. 313370, 31.05.56

При проведении хим. р-ций при высоких т-рах, напр. при каталитич. получении синильной к-ты из аммиака и углеводородов при 900—1300°, возникает опасность пластич. деформации реактора (Р) за счет его собственного веса. Во избежание этого предлагается проводить р-ции при высоких т-рах в вертикальном цилиндрич. Р, свободно вставляемом в печь. К выступающим из печи концам Р прикрепляются хомуты и гибкие трубы для подачи реагирующих в-в и отбора продуктов р-ции. Для ограничения подвижности нижнего конца Р укрепленный на нем хомут помещается между двумя упорами. К верхнему хомуту присоединяется трос с контргрузом, вес которого может быть несколько меньше или больше веса Р. Такое устройство исключает возможность пластич. деформации Р и обеспечивает удобство его сборки и разборки.

В. Коган

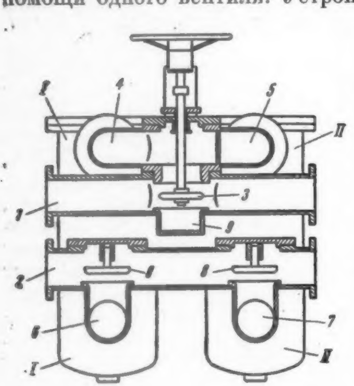
36520 П. **Реакционный аппарат и система регулирования температуры.** Эттер (Reaction tank and thermo-regulator system. Etter Joseph A.) [Frick Co., Inc.]. Пат. США 2764476, 25.09.56

Описан реактор (Р), представляющий собой вертикальный цилиндрич. аппарат, в котором соосно установлены лопастная мешалка с приводом от электродвигателя и испаритель компрессионной холодильной машины. Внутренняя поверхность Р эмалирована. Испаритель состоит из ряда вертикальных трубчатых секций, объединенных в верхней части горизонтальными кольцевыми коллекторами, служащими для подачи и отвода холодильного агента. Реакционная смесь подается сверху в межтрубное пространство Р и удаляется из нижней его части. Непосредственно над Р установлен вертикальный сосуд (С), в который поступает из ресивера жидкий холодильный агент, направляемый из нижней части С в Р. Подача жидкости регулируется с помощью поплавкового регулятора уровня прямого действия, помещенного в камеру, сообщающуюся с С. Кроме того, возможна подача жидкости в С через шунт, на котором установлен управляемый вручную вентиль. Пары холодильного агента отводятся в верхнюю часть С и далее отсасываются компрессором. Попадание жидкости во всасывающую линию компрессора предупреждается с помощью вертикальной перегородки, разделяющей верхнюю часть С. На линии подачи паров в С установлен датчик т-ры, связанный с пневматич. регулятором расхода, воздействующим на мембранный клапан, который установлен на всасывающей линии компрессора после С. Система регулирования настроена таким образом, чтобы не допустить чрезмерного понижения т-ры в Р. В межтрубном пространстве Р расположен дополнительный датчик т-ры, выдающий импульсы на вышеуказанный регулятор расхода, с помощью которого резкое снижение т-ры в Р вызывает полное запирание аварийного клапана, установленного на линии подачи жидкости в С. Систе-

ма рассчитана на одновременное обслуживание нескольких Р. Б. Сумм

36521 П. Распределительное устройство для подачи жидкости к двум агрегатам. Гроте (Flüssigkeitssteuerung an Doppelaggregaten. Grothe Friedrich). Пат. ФРГ 962250, 18.04.57

Предложено устройство, в котором распределение жидкости на два агрегата (I и II) осуществляется при помощи одного вентиля. Устройство состоит из трубы *1*, служащей для подачи жидкости в I или в I и II одновременно, трубы *2* для отвода жидкости из I и II, распределительного тарельчатого клапана *3*, трубы *4* для подачи жидкости в I, трубы *5* для подачи ее в II, трубы *6* для отвода жидкости из I, трубы *7* для отвода ее в II и обратных клапанов *8* на трубах *6* и *7*. В положении, изображенном на рис., жидкость поступает одновременно в I и II. При опускании *3* вниз канал *9*, сообщающий *1* с *5*, перекрывается и доступ в II прекращается. При подъеме *3* вверх до упора прекращается доступ жидкости в I.



В. Реутский

36522 П. Устройство для подачи порошкообразных материалов в поток жидкости. Кремер (Einrichtung zum Zumischen pulverförmiger Stoffe in einen Flüssigkeitsstrom. Krämer Wilhelm) [Schenk Filterbau G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 956668, 24.01.57

Предложено устройство для дозирования сыпучих материалов в трубопровод, по которому протекает жидкость. На трубопроводе устанавливается бункер, в нижней конич. части которого расположен регулирующий клапан. Часть жидкости из трубопровода подается в бункер, и сыпучий материал, смешанный с жидкостью, под действием силы тяжести поступает в трубопровод. При необходимости подачи больших кол-в материала в относительно небольшой промежуток времени рекомендуется всю жидкость, которая протекает по трубопроводу, направлять в бункер. При этом происходит псевдоожижение сыпучего материала и его быстрый унос через верхний штуцер в трубопровод.

В. Гриншпун

36523 П. Устройство для транспортирования частиц, находящихся в псевдоожиженном состоянии. Брук, Уолдби (Conveying of fluidized mass of particles and apparatus therefor. Brooke Jesse M., Waldby Roy M.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2763516, 18.09.56

Предложена конструкция подъемной трубы для псевдоожиженного катализатора (К), внутри которой на стенках крепится спиралеобразная лента шириной 0,05—0,12 диаметра трубы. Благодаря этому достигается более равномерное распределение частиц К по сечению, что приводит к уменьшению истирания К. Кроме того, уменьшается влияние случайных изменений нагрузки на падение давления вдоль подъемной трубы.

Б. Сумм

См. также: Очистка коксового газа 37470. Фильтрация под давлением 37653. Сушка керамич. изделий 36954. Регенерация растворителей при абсорбции и экстракции 37696

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

36524. Автоматика и автоматическое регулирование. Бронда (Automatisme et régulation automatique. Broïda Victor), Génie chim., 1956, 76, № 2, Suppl., 33—44 (франц.)

Популярное изложение основ техники автоматич. регулирования.

З. Хаимский

36525. Международный конгресс по автоматике.— (Congrès international de l'automatique.—), Mesures et contrôle industriel, 1956, 21, № 232, 659—660 (франц.)

Сообщение о Международном конгрессе по автоматике, проходившем в Париже с 18 по 24 июня 1956 г.

З. Хаимский

36526. Парижский международный конгресс по автоматике.— (Le Congrès International de l'Automatique de Paris. (18—24 juin 1956).—), Automatisme, 1956, 1, № 8, 302—305 (франц.)

Дано краткое изложение следующих докладов: 1) автоматизация токарных станков с помощью кодированных программ; 2) автоматич. взвешивание; 3) применение автоматики в кондитерской пром-сти и 4) фонетич. «типосонограф» или «фонетограф», который представляет собой машину, способную напечатать услышанную речь независимо от языка, на котором эта речь произносилась.

З. Хаимский

36527. Экономическая эффективность автоматизации. Кемпбелл (Les nécessités économiques de l'«automation». Campbell D. P.), Onde électr., 1956, 36, № 352, 602—605 (франц.; рез. англ.)

Рассматриваются общие вопросы экономич. эффективности автоматизации производственных процессов.

З. Хаимский

36528. Техника быстродействующего регулирования потоков. Эллисон (Very fast flow control techniques. Ellison Robert W.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 1996—1998 (англ.)

Для применения в хим. пром-сти разработаны следующие элементы для быстродействующего регулирования: 1. Мгновенно действующий мембранный клапан с постоянной времени 7 μсек. Рабочее давление — до 10 000 *кГ/см*^{2}. 2. Электрогидравлич. клапан с условным проходом до 200 *мм*, работающий с частотой до 50 *гц*. Для полного открытия клапана требуется сигнал в 64 *мвт*. 3. Клапан с магнетострикционным приводом, развивающим усилие в 450 *кГ* и с ходом 25 μ. Рабочая частота 10 000 *гц*. 4. ВЧ-датчик давления (до 250 000 *гц*), пригодный для исследования детонационных процессов. 5. Магнетострикционный сервомотор пульсирующего действия для получения больших ходов с усилием до 135 *кГ* и рабочей частотой 50 *гц*. 6. Гидравлич. клапан высокого давления (2000 *кГ/см*^{2}) с рабочей частотой 200 *гц*. 7. Электрогидравлич. позиционер с омич. датчиком обратной связи с усилием 135 *кГ*.

И. Ихлов

36529. Применение радиоактивных изотопов в автоматике. Гизри (Utilisation des radioisotopes comme éléments d'automatisme. Guizerix J.), Automatisme, 1956, 1, № 7, 249—251 (франц.)

Приведено несколько примеров применения радиоактивных изотопов для автоматич. контроля и краткое изложение основных принципов измерения.

З. Хаимский

36530. Сигнализаторы уровня. Гишардон (Le contrôle des niveaux. Guichardon J.), Mines, 1957, 12, № 3, 319—323 (франц.)

Анализируются конструкции, преимущества и недостатки различных датчиков и схем для сигнализации уровня жидких и твердых в-в.

З. Хаимский

36531. **Малогабаритный дифманометр. Басьер** (Un manomètre différentiel miniature. Bassière Marc), Techn. et sci. aéronaut., 1956, 3, 147—148 (франц.)

Дифманометр состоит из цилиндрич. корпуса диам. 10 *мм* и толщиной 3 *мм*, разделенного на 2 ч. гибкой мембраной, на обе стороны которой наклеивается по тензометру сопротивления с номинальным сопротивлением *R* 120 *ом*. Последние образуют 2 плеча моста. Чувствительность манометра равна $2 \cdot 10^{-6}$ $\Delta R/R$ на *г/см²*. Пределы измерения, в которых датчик сохраняет линейность, составляют 150 *г/см²*. Точность ±1,5%. Резонансная частота датчика 500 *гц*. З. Хаимский

36532. **Погрешности грузовых поршневых манометров, вызванные упругими деформациями. Джонсон, Кросс, Хилл, Боуман** (Elastic distortion error in the dead-weight piston gage. Johnson D. P., Cross J. L., Hill J. D., Bowman H. A.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 2046—2050 (англ.)

При измерении высоких давлений грузовым поршневым манометром возникают погрешности измерений, связанные с изменением эффективной площади манометра под действием упругих деформаций поршня и цилиндра. Влияние деформации цилиндра можно уменьшить, применяя конструкцию манометра с регулируемым зазором. В этой конструкции вокруг цилиндра делается камера, в которую подается давление, компенсирующее увеличение зазора между поршнем и цилиндром за счет расширения последнего под действием высокого давления. Приводится ур-ние для расчета эффективной площади манометра с учетом деформации поршня от давления внутри манометра. Погрешность от упругих деформаций достигает $11 \cdot 10^{-7}$ на 1 *атм*. Определению погрешности от упругих деформаций мешают погрешности от: а) потери в весе поршня за счет вытесняемой им жидкости; б) осевой составляющей, возникающей при вращении поршня (требует проведения измерений с реверсированием); в) эксцентричности нагрузки поршня. И. Ихлов

36533. **Автоматический измеритель-регулятор плотности и объемного расхода нефелиново-известковой пульпы и шлама. Беляев И. И.,** Цветн. металлы, 1957, № 12, 51—59

Описан прибор для одновременного контроля плотности и расхода нефелиновых пульп и шламов. Датчик прибора состоит из приемной и сливной камер прямоугольного сечения и двух пьезометрич. трубок диам. 4—6 *мм*, установленных на определенном расстоянии друг от друга по вертикали, через которые непрерывно поступает в приемную камеру вода (30—50 *л/час*). Перепад давления в трубках, зависящий от плотности пульпы, измеряется дифманометром типа ДМ-1 или ДМ-6. Дифманометр снабжен устройством для подавления нуля шкалы в виде сосуда постоянного уровня. Расход определяется поплавком по высоте уровня перелива пульпы над нижней кромкой водослива, имеющего спец. профиль для осуществления равномерной шкалы расходомера. Г. Людмирская

36534. **Измерение расхода и уровня. Теоретические основы и практические применения. Фроже** (Mesures des débits instantanés et des niveaux. Bases théoriques et principes de mise en pratique. Froger P.), Génie chim., 1956, 75, Suppl. № 6, 148—162 (франц.; рез. англ., исп.)

Рассматриваются теоретич. основы измерения мгновенного значения расхода жидкости и причины, вызывающие ошибки измерения. Приведены методы измерения уровня жидкости. З. Хаимский

36535. **Ротаметр. Аикава** (Aikawa Nagahiko), Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1956, 6, № 9, 430—434 (японск.; рез. англ.)

Расчетами, основанными на теории размерности, подтвержденными опытом, автором был получен ряд соотношений между уд. весом и вязкостью жидкости, скоростью потока и размерами поплавка. Из рассмотрения характера потока жидкости в кольцевом зазоре, определяющегося числом Re, выводится эксперим. ф-ла расхода протекающей жидкости. Г. Людмирская

36536. **Характеристики и применение счетчиков с овальными колесами. Реппиш** (Eigenschaften und Anwendung der Ovalradzähler. Reppisch Johann), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 20, 672—677 (нем.)

Описание конструкции и принципа действия счетчиков с овальными колесами. Рассмотрены влияние изменения вязкости, т-ры и перепада давления измеряемой среды на счетчике на величину погрешности и пути ее уменьшения (установка на входе в счетчик дросселирующей шайбы и изменение передаточного числа счетного механизма). Описываемые приборы в нормальном исполнении работают при т-рах до +160° и давлении до 40 *ат*, а при спец. исполнении при т-рах от —190° до +280° и давлениях до 360 *ат*. Приборы пригодны для измерения и регулирования расхода щелочей, углеводородов, р-ров, сжиженных газов и т. п. М. Людмирский

36537. **Ультразвуковой измеритель скорости потока. Василевский Ю. М.,** Приборостроение, 1957, № 12, 15—16

Приводится описание ультразвукового расходомера, в котором синусоидальные ВЧ-электрич. колебания (ЭК) от генератора через спец. блок-модулятор подводятся к двум излучающим преобразователям (пьезоэлементам из титаната бария), установленным на трубопроводе, которые направляют колебания одновременно. Один — по течению жидкости, другой — против. Колебания воспринимаются приемными преобразователями и преобразуются вновь в ЭК. Разность сдвигов фаз ЭК является мерой расхода жидкости. Г. Людмирская

36538. **Использование магнитного расходомера. Кобб** (Use of the magnetic flow meter at Medfield, Massachusetts. Cobb Edwin B.), J. New England Water Works Assoc., 1957, 71, № 3, 251—260 (англ.)

Опыт использования магнитного расходомера для измерения двухстороннего потока воды в системе водоснабжения. Г. Людмирская

36539. **Коэффициенты расхода для диафрагм. Вуд** (Principles and use of orifice — meter coefficients. Wood Russel D.), Instrum. and Automat., 1957, 30, № 8, 1508—1512 (англ.)

Приведена методика вычисления коэф. расхода для измерительной диафрагмы для газов и жидкостей. Б. Сумм

36540. **Автоматическое регулирование температуры жидкости регистрирующим ртутным термометром нового типа. Кумабэ** (Kumabe Jun — ichiro), Оё буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1956, 25, № 8, 342—346 (японск.; рез. англ.)

Для автоматич. регулирования т-ры жидкости предложен новый прибор, состоящий из капилляра, на внутренней поверхности которого нанесена угольная пленка толщиной ∼5 μ. При изменении уровня ртути в капилляре термометра изменяется сопротивление высокоомного угольного слоя (20—150 *ком*), включенного в плечо моста. Точность прибора ±0,1°. Г. Людмирская

36541. **Электрический метод измерения вязкости жидкостей. Мартенс Б. К.,** Приборостроение, 1957, № 12, 25—26

Описывается новый принцип измерения вязкости жидкостей и прибор, основанный на этом принципе. К оси рамки магнитоэлектрич. прибора прикреплен легкий полый алюминиевый цилиндр без дна, погруженный в исследуемую жидкость. Рамке сообщается импульс тока, под влиянием которого она поворачивается вместе с цилиндром, причем этому движению противодействует вязкость жидкости. Конечный угол

поворота рамки определяет вязкость при условии, если через прибор протекает постоянное кол-во электричества. Питание осуществляется от источника постоянного тока напряжением 6 *в*. Прибор имеет термостат, поддерживающий заданную т-ру исследуемой жидкости. Электроизмерительным прибором является вольтметр лабор. типа, шкала которого градуируется в единицах вязкости — пуазах — и имеет два предела измерения: 0,005—0,3 и 0,3—10 *пуаз*. Погрешность измерения составляет 0,5%. Приводятся общий вид и разрез вискозиметра и подробное описание конструкции термостатного устройства. Г. Людмирская

36542. Электрическое измерение влагосодержания гигроскопических материалов. Кунст (Electrical determination of moisture content in hygroscopic materials. Kunst H.), Monthly Techn. Rev., 1957, **1**, № 8, 201—203 (англ.)

Сообщается о некоторых типах серийно выпускаемых электрич. гигрометров (ЭГ), используемых для определения влажности различных строительных материалов, пищевых продуктов, древесины, текстильных тканей и т. п. Отмечается, что наибольшей чувствительностью обладают ЭГ, измеряющие сопротивление, так как последнее находится в экспоненциальной зависимости от влагосодержания. Указывается, что выпускаются спец. ЭГ, автоматически вводящие поправку, на влажность окружающего воздуха. Б. Сумм

36543. Измерение и автоматическое регулирование содержания влаги в вискозной целлюлозе. Ясукава (Yasukawa Akio), Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1956, **6**, № 8, 386—391 (японск. рез. англ.)

Новый прибор, измеряющий содержание влаги и работающий на принципе поглощения микроволн, отличается большой точностью и устойчивостью и пригоден для непрерывной регистрации и автоматич. регулирования. Используя этот прибор вместе с другими регуляторами, автор спроектировал систему автоматич. регулирования процесса сушки целлюлозы. Описывается конструкция, действие и эффект, получаемый при работе этой системы. Г. Людмирская

36544. Бесконтактное реле перемещения на кристаллических триодах. Розанов Н. В., Чинаев М. Г., Приборостроение, 1957, № 12, 9—11

Рассмотрена возможность замены электронной лампы в схеме генератора (Г) кристаллич. триодом (КТ) для построения бесконтактного реле перемещения. Реле имеет малые габариты (корпус размером 27 × 25 × × 17 *мм*), малый вес, большую механич. прочность, потребляет малую мощность. Герметичность Г обеспечивает работу в жидкости, во взрывоопасных помещениях и при вибрациях. Недостатками реле являются необходимость наладки каждого Г, обусловленная большим разбросом параметров КТ, и сравнительно небольшой диапазон рабочих т-р (от —45° до 45°). Реле могут с успехом применяться в качестве сигнализатора уровня взрывоопасных жидкостей, счетчика кол-ва изделий на конвейере и т. д. Приводится описание принципа действия и дается электрич. схема бесконтактного сигнализирующего манометра (на базе манометра типа МЭ з-да «Манометр»), обеспечивающего точность 1% шкалы. М. Людмирский

36545. Принцип регулируемого зазора. Ньюхолл (Newhall Donald H.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 1993—1995 (англ.)

Для вывода вращающегося вала из сосудов высокого давления часто применяют точно пригнанные вал и подшипник с малым зазором, через который протекает ничтожное кол-во жидкости. Под действием высоких давлений происходит деформация подшипника (цилиндра), зазор между валом и подшипником увеличивается, вследствие чего значительно возрастает утечка. Для устранения этого дефекта вокруг подшипника устраивают камеру, куда нагнетают жидкость до такого давления, чтобы зазор снова уменьшился до требуемого. Показаны примеры применения принципа регулируемого зазора для вывода вала мешалки из сосуда высокого давления и для получения дроссельного клапана высокого давления. В этом клапане помещено бочкообразное тело, окруженное тонкостенным цилиндром. При подаче давления снаружи этого цилиндра уменьшается зазор между ним и телом. В результате повышается гидравлич. сопротивление протеканию жидкости. Клапан можно откалибровать на определенную зависимость расхода от управляющего давления и, с применением спец. усилительного реле, применять в системах пневматич. регуляторов. И. Ихлов

36546. Дистанционное управление вентилями. Сеген (Commandes à distance des appareils de robinetterie. Seguin A.), Rev. gén. méc., 1957, **41**, № 104, 407—409 (франц.)

Описаны принципы дистанционного управления вентилями с пневматич., гидравлич. и электрич. приводом. З. Хаимский

36547. Рабочие расходные характеристики пневматических клапанов. Эзекиэль, Ширер (Pressure-flow characteristics of pneumatic valves. Ezekiel F. D., Shearer J. L.), Trans. ASME, 1957, **79**, № 7, 1577—1586. Discuss., 1586—1590 (англ.)

Для определения коэф. расхода некоторых типов пневматич. клапанов выведены ур-ния и построены графики, позволяющие учитывать сжимаемость протекающего через них потока газа. Б. Сумм

36548. Цифровая система дистанционного управления и телеизмерения. Бергард, Уоссалл (Digital remote control and telemetering system. Burgard J. R., Wassall D. E.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 11, 506—507 (англ.)

Сообщается о применении дистанционного управления водораспределением в одном из районов Южной Калифорнии (США). Оператор периодически наблюдает за уровнем воды в хранилище и с помощью цифровой системы телеуправления по телеграфу управляет распределительной задвижкой, находящейся на расстоянии 10 миль. На пульте управления оператора имеется номерной диск, на котором набирается желаемое открытие или закрытие задвижки. Положение задвижки передается также по телеграфу в цифровом коде на пульт управления и регистрируется вторичным прибором. Вся система собрана на телефонных реле. Б. Вольтер

36549. Примеры автоматического контроля и регулирования химических процессов. Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 7, 387—410 (японск.)

Автоматизация установки для крекинга с псевдоожиженным катализатором. Яги (стр. 388); Автоматизация ректификационной колонны для фракционной перегонки легких масел. Фудзита (стр. 389); Автоматизация системы охлаждения в установке для депарафинизации типа ВК. Яги (стр. 390); Автоматизация ректификационной колонны непрерывного действия для получения чистого бензола. Ясунага, Опори (стр. 391). Автоматизация ректификационной колонны непрерывного действия для получения сырого бензола. (Процесс оттонки нафталиновых фракций. Ясунага, Омори (стр. 392); Автоматизация установки для рекуперации легких масел. Араки, Ямада (стр. 393); Автоматизация сатуратора для сульфата аммония. Номура (стр. 394); Автоматизация установки для удаления окиси углерода (из газа). Номура (стр. 395); Автоматизация процесса варки целлюлозы. Таками (стр. 396); Автоматизация установки для непрерывной отбелки целлюлозы. Ясукава (стр. 397);

Автоматизация сушильной машины для целлюлозы. Ясукава (стр. 398); Автоматич. регулирование конц-ии суспензии или взвеси, содержащей осаждающиеся частицы. Хаяси, Ито (стр. 399); Автоматизация фильтра для цементного шлама, применяемого при произ-ве цемента по мокрому способу (стр. 400); Автоматизация непрерывно действующей мыловаренной установки для произ-ва мыла по методу Шаплеса. Эдзаки (стр. 401); Автоматизация цементной мельницы. Сайто (стр. 402); Система регулирования кол-ва тепла, выделяющегося при горении газа. Араки, Ямада (стр. 403); Автоматизация коксовой батареи. Кувахата, Цунода (стр. 406); Автоматизация произ-ва витамина С (при получении ацетонсорбозы из сорбозы). Мико (стр. 410).

36550. **Электрооборудование для транспортных устройств и обогатительных установок цементной промышленности. Вебер** (Elektrische Ausrüstungen für Transport und Aufbereitungsanlagen der Zementindustrie. Waeber Hans-Georg). Tonind.-Ztg, 1957, 81, № 21—22, 371—376 (нем.)

Рассматриваются вопросы проектирования и монтажа схем электрооборудования и автоматизации различных агрегатов цементного произ-ва (электродвигатели, пускатели, выключатели, мнемосхемы, световые табло, щиты и т. п.). М. Людмирский

36551. **Графические щиты управления в производстве силиконов. Адамс** (Graphic instrumentation of silicone production. Adams B. E.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 6, 252—256 (англ.)

Описание системы автоматизации установки дистилляции. Установка оснащена пневматич. приборами, размещенными на графич. панелях. Обсуждается вопрос преимущества графич. щитов управления. Б. Вольтер

36552. **Контроль процессов на нефтеперегонном заводе. Гарднер, Лири** (Instrumentation... Three reasons dictated pneumatic type. Gardner W. C., Leary J. E.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 21, 189—190 (англ.)

Приводится краткое описание принципа действия обегающих устройств (машин автоматич. цифровой регистрации) для контроля процессов на нефтеперегонном з-де. 13 машин установлены на отдельных диспетчерских пунктах и осуществляют контроль одиннадцати производственных процессов, утилизатора и системы сборных баков. Связь машин с датчиками обеспечивается электрич. и пневматич. сигналами. Общая емкость машин равна 4000 точкам. Число контролируемых точек отдельных объектов колеблется от 125 до 600. Машины выдают данные в виде листов с напечатанными результатами измерений параметров процесса, в виде цифровых указаний, диаграммной регистрации или перфокарт. Помимо этого автоматически производится ежесуточный технико-экономич. просчет процессов, занимающий всего несколько минут. Полная запись параметров 88 сборных баков общей емк. ~1 200 000 *м*^{3}, включая время просчета, составляет 8—15 мин. Применение описанных устройств привело к сокращению значительного числа контрольно-измерительных и регистрирующих приборов, уменьшило кол-во и размеры контрольных щитов и пультов (в среднем на 25%), освободило операторов от регистрации технико-экономич. показателей по агрегатам и обеспечило автоматич. обработку всех показателей процесса нефтепереработки в целом. Авторы считают, что более предпочтительными для нефтеперегонных з-дов являются пневматич. системы связи датчиков с машинами из-за их экономичности, удовлетворительной скорости передачи импульсов и незначительной длины линий связи каждой машины с ее датчиками (до 75 *м*). Общая протяженность пневматич. линий связи машин с датчиками составляет ~640 *км*. Около 80% труб сведены в кабели (по 4, 7, 12, 19 медных труб в кабеле). Авторы полагают, что указанные системы окупятся за 2—3 года их эксплуатации. Г. Людмирская

36553. **Приборы и промышленный газ. Часть I—II. Линфорд** (Instrumentation and industrial gas. I—II. Linford A.), Coke and Gas, 1957, 19, № 220, 363—367; № 221, 419—423 (англ.)

I. Вопросы автоматизации контроля и управления промышленных газовых установок (газовые печи и т. п.). Приводятся принципиальные схемы регулирования некоторых параметров: соотношения газов, т-ры, давления и т. д. Дается описание ряда приборов.

II. Приводится схема регулирования газовой печи. Регулируется соотношение газ — воздух с коррекцией по т-ре, поддерживается постоянство давления в печи путем воздействия на сброс продуктов горения. Дается описание некоторых приборов и регуляторов, применяемых в газовых установках. Б. Вольтер

36554. **Проблемы измерения газа морских промыслов. Декиндер** (Problems in measuring off-shore gas. Dekinder E. L.), Amer. Gas Assoc. Monthly, 1957, 39, № 9, 36—38 (англ.)

Опыт эксплуатации контрольно-измерительных приборов газовых промыслов, находящихся в открытом море. И. Ихлов

36555 П. **Электрический прибор для измерения давления. Доналд, Ларсон** (Electrical apparatus for measuring pressure. Donald Philip J., Larson Erland Victor) [Minneapolis-Honeywell Regulator Co.]. Пат. США 2758476, 14.08.56

Предлагаемый прибор состоит из закрытого ртутного манометра, у которого над Hg в закрытой полости налит слой H_2O. Внутри этой же полости помещен нагреватель, питаемый, через трансформатор, от сети переменного тока. Повышение измеряемого давления вызывает повышение Hg в закрытой полости манометра и соответственно закорачивание части нагревателя посредством Hg. При этом происходит повышение т-ры и повышение давления водяных паров в этой полости, препятствующее дальнейшему повышению столба Hg. В равновесном состоянии т-ра закрытой части манометра является мерой давления и может измеряться при помощи термометра сопротивления и соответствующего вторичного прибора. По другому варианту в качестве нагревателя применен тонкий слой металлич. покрытия на внутренних стенках манометра. И. Ихлов

36556 П. **Указатель уровня жидкости. Уайт** (Liquid level indicator. White Roy Lucien) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2753885, 10.07.56

Предлагается измеритель уровня поплавкового типа для агрессивных и взрывоопасных жидкостей с выводом перемещения поплавка через торсионную трубку. Поплавковая камера отделена от кожуха, в котором размещена торсионная трубка, эластичной мембраной, служащей уплотнением для рычажной передачи. Кожух торсионной трубки заполняется маслом. Б. Сумм

36557 П. **Прибор для измерения расхода газа. Темплтон, Бенолил** (Apparatus for measuring gas flow. Templeton Hugh E., Benoliel Robert W.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2758473, 14.08.56

Для измерения расхода газа, идущего через гидрозатвор, предлагается нижний конец трубы гидрозатвора снабдить треугольными вырезами и измерять перепад давления между трубопроводом и точкой в жидкости гидрозатвора, находящейся на уровне выходных вырезов трубы. Для измерения перепада давления рекомендуется метод продувки газом. При наличии 12 треугольных вырезов с основанием 110 *мм*

и высотой 250 *мм* можно измерять расход газа от 15 *кг/час* до 25 *т/час* с точностью ± 10%. И. Ихлов

36558 П. Газовый счетчик. Корнхас (Compteur à gas. Kornhaas Fritz). Франц. пат. 1122517, 10.09.56

Патентуется конструкция устройства для крепления и присоединения к линии газового счетчика. З. Хаимский

36559 П. Термопара. Картер (Thermocouple. Carter Charles I.) [General Electric Co.]. Пат. США 2757220, 31.07.56

Для защиты горячих спаев термопары (Т) от резких изменений т-ры, а также от коррозии и эрозии, предлагается покрывать спай слоем жаростойкой эмали (Э). Для изготовления Э предварительно составляется шихта, в которую входят 3 сорта кремниймолибденового стекла, огнеупоры (кварц, полевой шпат) и различные наполнители (глина, нитриты щел. металлов). Все компоненты смешиваются в определенной пропорции с водой, после чего подвергаются измельчению. Т перед нанесением Э в течение 1 часа отжигается под небольшим вакуумом в атмосфере, содержащей H_2, CO_2, CH_4, CO и N_2. После отжига поверхность Т подвергается пескоструйной обработке. После нанесения покрытия толщиной 0,025—0,05 *мм* Т в течение 20 мин. вновь нагревается под вакуумом. Т монтируется в чехле из нержавеющей стали, который заполняется изоляционным материалом (магнезия, глинозем). При этом горячий спай выступает из чехла наружу. Уплотнение Т достигается за счет плотного контакта между эмалевым покрытием и изоляционным слоем. Покрытие, нанесенное по описанному способу, увеличивает инерционность Т не более чем на 5%, а также обеспечивает хорошую воспроизводимость показаний. Подробно приведены все данные по технологии изготовления Э (хим. и гранулометрич. составы компонентов шихты, пропорции, в которых они смешиваются, состав атмосферы для отжига и т. п.). Отмечается, что Т с покрытием из Э могут успешно использоваться для измерения т-р выхлопного газа мощных турбодвигателей, напр. авиационных. Б. Сумм

36560 П. Гигрометр для жидкости. Олхейзер (Liquid hygrometer. Ohlheiser Carlton E.) [American Instrument Co., Inc.]. Пат. США 2762218, 11.09.56

Для измерения влагосодержания жидкостей предлагается испарять эти жидкости и определять влажность пара стандартными приборами, в частности методом электропроводящей влагочувствительной пленки. И. Ихлов

36561 П. Регуляторы с изодромным воздействием. Смерк (Controllers having reset action. Smerke John J.) [Leeds and Northrup Co.]. Пат. США 2762385, 11.09.56

Предлагается в изодромных регуляторах добавлять местную нелинейную обратную связь, за счет которой изменяется скорость изодрома при резких изменениях параметра. Приведены варианты конструктивного оформления такой нелинейной обратной связи для электрич., пневматич. и электропневматич. регуляторов. Б. Вольтер

См. также: Прибор и установка для контроля и стабилизации толщины гальванических покрытий 36903. Реакционный аппарат и система регулирования температуры 36520. Новое в колориметрич. анализе 35852. Вакуумная спектрофотометрия в ультрафиолетовой области для непрерывного контроля микроконцентраций воды в некоторых газах 35854. Автоматический регистрирующий рефлектометр 35992. Электролитическое определение концентрации компонента в потоке 36045. Хроматографический анализ газа 37479. Автоматический прибор с непосредственным отсчетом для измерения площади поверхности порошков 36020. Автоматический регулятор защитного потенциала для газопроводов 36629. Контроль последовательной перекачки нефтепродуктов при помощи γ-плотномера 37508. Ультразвуковой метод определения качества парафинистого дистиллата 37552. Полностью автоматизированная фильтровальная станция в Оксонте 36660. Применение радиактивности в текстильной промышленности 38404.

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

36562. Основы защиты от коррозии. Дантюма (Ontstaan van en bescherming tegen corrosie. Dantuma R. S.), Bedrijf en techn., 1957, **12**, № 280, 384—385. Discuss. 401 (гол.)

Лекция. К. Герцфельд

36563. Причины коррозии. III. Грубич (Ursachen der Korrosion. Übersichtsbericht III (Schluß). Grubitsch Heribert), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 5, 312—322 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор по вопросам коррозии в нейтр. р-рах электролитов. Освещены вопросы кинетики процесса коррозии, пассивности, механизма восстановления кислорода и др. Библ. 633 назв. Сообщение II см. 1956, 56845. М. Кристаль

36564. Дискуссия по статье: Миллер «Борьба с коррозией городских подземных сооружений».— (Corrosion mitigation in a metropolitan area by M. C. Miller. Corrosion, vol. 12, № 5, 247t—253t (1956) May.—), Corrosion, 1956, **12**, № 12, 79 (англ.) К РЖХим, 1957, 14122.

36565. Дискуссия по статье Чилтон, Эванс «Коррозионная стойкость сварочного железа».— Ответ автора (Discussion on the paper «The corrosion resistance of wrought iron», by T. P. Chilton, U. R. Evans), J. Iron and Steel Inst., 1957, **186**, № 1, 98—101 (англ.)

Дискуссия о возможных причинах повышения коррозионной стойкости ковкого Fe, наблюдавшейся при известных обстоятельствах. См. РЖХим, 1956, 67266. А. Шаталов

36566. Дискуссия по статье Копсон и Чжэн «Коррозионное растрескивание монель-металла во фтористоводородной кислоте».— Ответ автора (Discussion of paper «Stress corrosion cracking of monel in hydrofluoric acid» by Copson H. R., Cheng C. F. Author's reply), Corrosion, 1957, **13**, № 6, 77 (англ.)

Коррозионное растрескивание монель-металла чаще всего происходит в таких условиях, когда скорость общей коррозии велика. Наиболее опасно в этих условиях воздействие влажного HF в смеси с воздухом. См. РЖХим, 1957, 67893. И. Левин

36567. Электрохимия и коррозия. Пурбе (Electrochimie et corrosion. Pourbaix M.), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 10, 286—293 (франц.)

Изучено коррозионное поведение Fe, Cu, Ni в водн. р-рах. Склонность к коррозии в водн. р-рах при различных pH может быть количественно охарактеризована электрохим. параметрами (напряжение и ток пассивации, кривые анодной поляризации, ток активации). На кривых показано влияние pH на напряжение и плотность тока пассивации. Для стали 18/8 в р-рах CH_3COOH при pH 4,9 кривые напряжение — ток ясно показывают невозможность коррозии в обычных условиях. Приведены кривые для Fe в р-ре бикар-

боната натрия при pH 8,4 в присутствии и отсутствие O_2. Агрессивное влияние хлоридов и пассивирующее действие фосфатов также показаны на кривых потенциал — ток. Если при повышенных давлениях и т-рах протекают общие р-ции с выделением H_2, то возможно экстраполировать до высоких т-р (результаты, полученные для низких т-р на кривых напряжение — логарифм скорости электрохим. р-ций: $Me \to Me^{2+} + 2e^-$ и $2H^+ + 2e^- \to H_2$) и получить значения напряжения электрода и скорости коррозии. Т. Шалаева

36568. **О типе коррозии, возникающей при достижении точки росы. I. Дзё** (Jos), Тэцу то хаганэ, J. Iron and Steel Inst. Japan, 1957, 43, № 3, 314—316 (японск.)

Краткое содержание лекций, представленных 52-й конференцией Института железа и стали, состоявшейся в октябре 1956 г. в Университете Хиросима. М. Мельникова

36569. **Коррозия железа и стали под действием переменного тока. Симакоси,** Босёку гидзюцу, Corros. Engng, 1957, 6, № 5, 249—255 (японск.)

Обзор. Библ. 34 назв. М. Мельникова

36570. **Контактная коррозия. Снек** (Korroosio kahden metallin liitoskohdassa. Sneck Tenho), Tekn. kem. aikakauslehti, 1957, **14**, № 6, 137—144 (финск.; рез. англ.)

Обзор факторов, определяющих возникновение контактной коррозии и способов ее предупреждения. В. Левинсон

36571. **Микробиологическая коррозия. Шварц, Мюллер** (Mikrobielle Korrosion. Korrosionsvorgänge, die von Mikroorganismen hervorgerufen werden. Schwartz W., Müller A.), Dtsch. Elektrotechn., 1957, **11**, № 6, 268—269 (нем.; рез. русск., англ.)

Рассматриваются вопросы разрушения микроорганизмами различных материалов. Отмечается, что признаки участия микроорганизмов в процессах коррозии могут быть установлены только микробиологич. анализом. Однако в этом случае также могут быть ошибки за счет случайных загрязнений, а не действительной жизнедеятельности определенных бактерий. В. Притула

36572. **Некоторые данные по микробиологическим факторам коррозии стали в морской воде. Никитина Н. С., Улановский И. Б.,** Тр. Мурманской биол. ст., 1957, 3, 190—200

Приведены данные, полученные Мурманской биологич. станцией по изучению микробиологич. коррозии стали в морской воде. Определялись кол-во и рост числа различных бактерий. Наибольшее развитие получали сульфатовосстанавливающие бактерии. Лабор. испытания показали, что присутствие гнилостных аэробов увеличивало коррозию примерно на 25%. Установлено также влияние присутствия бактерий на возникновение пар дифференциальной аэрации, причем создававшаяся разность потенциалов достигала 4,2 *мв*. Отмечается также вероятность изменения pH воды под влиянием бактерий, что может ускорить процессы коррозии. В. Притула

36573. **Коррозия при трении. Спилман** (Fretting corrosion. Spillman J. J.), J. Instn. Automot. and Aeronaut. Engrs, 1957, **17**, № 2, 44—52 (англ.)

Обзор по вопросам механизма коррозии при трении и различным факторам, влияющим на этот вид коррозии (кислорода во внешней атмосфере, смазки, влажности, нагрузки, качества обработки поверхности, частоты колебаний, т-ры, твердости, коэфф. трения и др.). Освещаются вопросы распознавания коррозии при трении, вредного влияния этого вида коррозии, приводящего к усталостным разрушениям, опасному изменению размеров изделий, увеличению трения и разрушению поверхностей подшипников. Описанные методы борьбы с коррозией разбиты на 3 группы: смазка поверхностей, подгонка и отделка поверхностей, и подбор трущихся пар материалов. И. Левин

36574. **Обесцинкование латунных труб конденсаторов. Заборовский** (Odcynkowanie rur mosiężnych w skraplaczach. Zaborowski Gustaw), Rudy i metale nieżel., 1957, **2**, № 3, 93—96 (польск.)

В зависимости от состава сплава продолжительность эксплуатации латунных труб (ЛТ) снижается от 15 до 2 лет. Указывается, что обесцинкование (О) может носить поверхностный и местный характер и определяется составом и структурой сплава. Наиболее опасной является точечное О, скорость которого достигает нескольких *мм* в год. Рассматривается влияние различных присадок к латуням марок М-70, М-68, М-63 и М-60. Отмечается, что $\alpha + \beta$ латунь 60/40 (мунц-металл) также подвержена О. Более стойка Al-латунь: МА-77 (76—79% Cu, 1,8—2,5% As). В Германии применяют эту же марку, но содержащую 0,02—0,06% As, либо присадку P, либо обе присадки вместе. Приводятся данные по допустимой скорости движения воды в зависимости от состава ЛТ и Cu-трубок. Отмечается значение т-ры и состава воды, содержания в ней солей и газов на скорость и характер О, а также влияние на О контактной коррозии. Ф. Сломянская

36575. **Исследования коррозионной стойкости материалов для аппаратуры в производстве пектина из свекловичного жома. Авдеева А. В., Цыганова П. А., Сосновский Л. Б.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 5, 12

На основании сопоставления показателей коррозионной стойкости Cr-Ni-стали Я1Т, Cr-стали Ж-17-Т, Al, полихлорвинила и фаолита в вытяжке из свекловичного жома (идущего на изготовление пектина) при 40 и 80° установлена возможность применения только фаолита для изготовления аппаратуры при произ-ве поктина. А. Шрейдер

36576. **Железо как критерий коррозии аппаратуры в нефтяной промышленности. Райделл, Родуолд** (Iron in oil technique as a corrosion control criterion. Rydell R. G., Rodewald W. H.), Canad. Oil and Gas Inds, 1956, **9**, № 6, 61—66 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 50125.

36577. **Коррозия черных металлов перегретым паром. Самюэль** (La corrosion des alliages de fer par la vapeur d'eau surchauffée. Samuel T.), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 36, 64—69 (франц.)

Изложены современные теоретич. представления о механизме высокотемпературного окисления, составе и строении продуктов окисления Fe и влиянии легирующих элементов на коррозию черных металлов в среде перегретого пара. А. Шрейдер

36578. **Коррозия нержавеющей стали. Герлингс** (Roestvrij staal- niet roestvrij. Geerlings H. G.), Polytechn. tijdschr., 1957, **A12**, № 25—26, a551—a555 (гол.)

Рассмотрены основные типы Cr-(ферритно-мартенситных) Cr-Ni-(аустенитных) нержавеющих сталей, их физ.-мех. свойства и причины повышенной коррозионной стойкости. Указано влияние термич. обработки, содержания Cr, C, Nb и Ti на хим. стойкость и эффекты межкристаллитной и ножевой (линейной) коррозии. А. Шрейдер

36579. **Коррозионная стойкость высококачественных сплавов. Уэйзерт** (High alloys to combat corrosion. Weisert E. D.), Corrosion, 1957, **13**, № 10, 61—73 (англ.)

Рассматриваются вопросы применения высококачественных антикоррозионных сплавов. Подробно описаны свойства и области применения Mo-сплавов:

Ni-Mo, Ni-Mo-Cr, Ni-Cr-Fe-Mo, а также большое внимание уделяется Co- и Si-сплавам. В связи с промышленным применением этих сплавов рассматриваются их механич. свойства, сварные характеристики, условия и техника сварки, их произ-во, термообработка и данные по их микроструктуре. Ф. Сабиров

36580. **Опыты Национального бюро стандартов по изучению коррозионной стойкости алюминиевых сплавов.**— (Esperienza del National Bureau of Standards sulla resistenza alla corrosione delle leghe di alluminio.—), Alluminio, 1956, **25**, № 9, 396—398 (итал.)

Приведены результаты коррозионных испытаний Al-сплавов. Опыты проводились в течение 20 лет на образцах в различных атмосферных условиях. Исследовались сплавы: Al-Mg, Al-Mn, Al-Mg-Si, сплавы, содержащие Ni, Cd. Я. Лапин

36581. **Замечания по применению алюминия в контакте с другими металлами. Прати** (Considerazioni sull'impiego dell'alluminio a contatto con altri metalli. Prati A.), Ingegneria mecc., 1957, **6**, № 7, 9—16, XXIX (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Данные о коррозионном поведении наиболее часто применяемых в контакте с Al конструкционных металлов и сплавов, а также данные в порядке их выбора при применении в сопряженных узлах в аппаратуре и изделиях. Я. Лапин

36582. **Коррозия алюминиевых сплавов в судостроении. Орман** (Korozja stopów aluminiowych przeznaczonych na części okrętowe. Orman M.), Prace inst. Min-wa hutn., 1957, **9**, № 4, 167—171 (польск.; рез. русск., англ.)

Приводятся данные длительных натурных коррозионных испытаний (44 месяца) в морской воде, морской атмосфере и речной воде сплавов Al-Mg (2,60—5,35% Mg) и Al-Mn (1,2—1,3% Mn), легированных Cr, Si, V и Ti, а также эффективность применения для защиты от коррозии (К) анодирования. Указанные сплавы подвержены поверхностной и межкристаллитной К. Наибольшей стойкостью обладает сплав AlMg3, дополнительно легированный Cr. Рекомендуется следующий состав сплавов (в %): Mg 2,5—3,5, Cr 0,15—0,30, Mn 0,15—0,35, максим. Si 0,41, максим. Fe 0,4, Cu 0,05, Zn 0,05. Сумма примесей до 0,70%. Максим. понижение относительного удлинения после одного года коррозионных испытаний не более чем 1%. 3. Рекомендуется состав сплавов типа AlMg5 (в %): Mg 4,7—5,7, Cr 0,1—0,5, Mn 0,2—0,6. Общая сумма примесей $\leqslant$ 0,7%. 4. Сплавы Al-Mn неприменимы для морской воды и могут быть использованы только для внутренних деталей. Ф. Сломянская

36583. **О коррозионной стойкости конденсаторных трубок из медных сплавов. Эйххорн** (Zur Korrosionsbeständigkeit der Kondensatorrohre aus Kupferlegierungen. Eichhorn K.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, **8**, № 11, 657—668 (нем.; рез. англ., франц.)

Указывается, что коррозионная стойкость (КС) конденсаторных трубок зависит от свойств материала и условий эксплуатации. Наряду с величиной нормального электродного потенциала данного медного сплава его КС в значительной степени определяется также способностью к образованию хорошей защитной пленки. КС медных сплавов выше, чем самой Cu, поскольку в их состав входит Ni, Sn или Al, способствующие образованию стойкой защитной пленки. Наиболее часто встречаются такие формы коррозионных разрушений, как коррозия — эрозия, обесцинкование, подшламовая коррозия, коррозия под напряжением и коррозионная усталость. Условия эксплуатации зависят от состава и т-ры охлаждающей воды и пара, рабочего режима и конструкции конденсатора. Воздействие охлаждающей воды на материал конденсаторных трубок определяется преимущественно значениями pH, карбонатной жесткостью, содержанием хлоридов и кислорода. Действие пара определяется содержанием O_2, CO_2 и NH_3. Наиболее часто затруднения вызываются действием загрязненной воды, особенно — во время первого периода эксплуатации, когда происходит формирование защитной пленки. Для пресной воды (< 1000 *мг/л* солей) пригодна адмиралтейская латунь, а для морской воды — Al-латунь и Cu-Ni-сплав 70/30 с присадкой Fe (при скорости движения воды $\geqslant$ 3,0 *м/сек* и сильном загрязнении воды значительно устойчивее, чем Al-латунь). А. Мамет

36584. **Борьба с коррозией в содовом производстве. Гайворонский А. С.**, Хим. пром-сть, 1957, № 1, 50

Описан способ борьбы с коррозией на Славянском содовом комбинате для защиты люков и переливных патрубков от действия щел. среды при т-рах до 150—200°. Для приготовления применяемой для этой цели замазки берут сухой глет в виде пудры, которую прокаливают 10—15 мин. на железном листе при 250—300°, тщательно растирают и перемешивают с технич. глицерином в кол-ве 20 *см*³ на 100 *г* глета. Поврежденную поверхность зачищают металлич. щеткой, прогревают горелкой до 70°, снова очищают, протирают глицерином, после чего наносят замазку, которая затвердевает через 10—15 мин. На внутреннюю поверхность днищ теплообменников станции дистилляции наносят следующее покрытие: 1 ч. портландцемента марки 500, 2 ч. песка и 20% жидкого стекла. После 1,5 лет эксплуатации днище не было разрушено. Я. Лапин

36585. **Стойкость высокотемпературных крепких припоев против коррозии в расплавленном натрии и против окисления на воздухе при повышенных температурах. Слотер, Лейттен, Патриарка, Гофман, Манли** (Sodium corrosion and oxidation resistance of high-temperature brazing alloys. Slaughter G. M., Leitten C. F., Jr, Patriarca P., Hoffman E. E., Manly W. D.), Welding J., 1957, **36**, № 5, s-217—s-225 (англ.)

Изучалась коррозионная стойкость сплавов на основе Ni в расплавленном Na при 815°; у аналогичных сплавов, а также у некоторых сплавов на основе драгоценных металлов была определена стойкость против окисления на воздухе при 815 и 925°. Стойкими в таких средах оказались сплавы систем Ni — Si — B, Ni — Cr — Si и Ni — Cr — Si — B. И. Левин

36586. **Опыт борьбы с коррозией в установках горячего водоснабжения. Ридель** (Erfahrungen bei der Bekämpfung von Korrosionserscheinungen in Warmwasserversorgungsanlagen. Riedel Fritz), Wasserwirtsch.— Wassertechn., 1957, **7**, № 11, 438—440 (нем.)

Для защиты установок горячего водоснабжения, уже подвергавшихся сильной коррозии, предложен метод ускоренного фосфатирования поверхности металла. Систему опорожняют, отключают водоразборные точки и заполняют 12%-ным р-ром препарата фосфорзаль КЗ, который циркулирует затем в системе ~ 5 дней. Затем систему вновь дренируют, продувают трубопроводы теплым сжатым воздухом и оставляют открытой еще на 24 часа. После заключительной 2-часовой промывки установку включают в эксплуатацию. Защитная пленка, образующаяся на поверхности металла, состоит из фосфатов, накипеобразователей и окислов железа (2,65% SiO_2, 4,13% P_2O_5, 7,0% CaO). Сушка способствует упрочнению и длительному сохранению защитных свойств пленки (до 6 месяцев и более). Происходит торможение развития ранее возникших очагов коррозии. Наблюдавшиеся ранее повреж-

дения труб прекратились. Проведена проверка эффективности защиты от коррозии и накипеобразования путем обработки воды и стенок трубы слабым переменным током, создающим при этом электромагнитное поле. Через 3 месяца контрольные пластинки в этой системе имели в 10 раз меньшие отложения, чем при необработанной воде, которые к тому же значительно легче удалялись. А. Мамет

36587. **Коррозия стенки холодильника глубокого охлаждения, соприкасающейся с рассолом. Бёрзиг** (Korrosionsschaden an der von der Kühlsole berührten Seite eines Soletiefkühlers. Börsig F.), Maschinenschaden, 1957, 30, № 9—10, 153—155 (нем.)

Описывается коррозия плит (П) молочного холодильника (Х) производительностью 5000 *л* молока в 1 час; охлаждение с +10 до +2°, рассол (Р) с т-рой −2°. В течение 2 лет П менялись три раза. Обследование показало, что на соприкасающейся с молоком стороне П без видимых продуктов коррозии, но в напряженных участках металла (C 0,03%, Cr 17,1%, Ni 9,3%, Mo 0,6%) установлены трещины, характерные для коррозии под напряжением. Такому же растрескиванию подвержена сталь 1810 (Mo 2—5%); на соприкасающейся с Р стороне П, покрытой толстым слоем ржавчины, имеются тонкие трещины. Установлено, что при работе Х состав Р меняется: начальное отношение $CaCl_2 : MgCl_2$ для свежего Р равно 1 : 1,6, а через полгода 1 : 0,75. Лабор. проверка показала, что свежий Р не вызывает коррозионного растрескивания нагруженных изгибом образцов сталей указанного состава. Установлено также, что после 2,5-часовой работы Х сторона П, соприкасающаяся с молоком, обрабатывается водой и паром и Х остается открытым до следующего дня. Поэтому на непромытой стороне П остается Р и входящий в его состав $MgCl_2$ гидролизует с образованием HCl (к-та), которая и вызывает разрушение сталей. Рекомендуется тщательно промывать обе стороны П. Ф. Сломянская

36588. **Коррозия в металлургии. Роубал** (Korose a hutnictví. Roubal Milič), Hutnické listy, 1957, 12, № 5, 414—417 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Отмечается, что металлургич. процессы, оказывая влияние на хим. состав, микроструктуру и стабильность структуры металлов, влияют тем самым на скорость коррозии. Различные способы антикоррозионной защиты, в частности нанесение защитных покрытий металлизацией, плакированием и пр., прямым или косвенным образом основаны на металлургич. процессах. В. Левинсон

36589. **О коррозии установок для крекинга. Бакенсто** (Survey reveals reformer corrosion data. Backensto E. B.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 5, 201—204 (англ.)

Обзор данных 31 фирмы о механизме коррозии (К) установок каталитич. крекинга и обессеривания. В отдельных случаях наблюдались: растрескивание в напряженном состоянии аустенитной нержавеющей стали, точечная К под влиянием HCl (к-та), местная К печных труб, высокотемпературное наводороживание стенок реактора из углеродистой стали, закоксовывание катализатора, выщелачивание Zn и усталостные разрушения вследствие вибрации. В качестве мер, предупреждающих К, в большинстве случаев применяют при высоких т-рах аппаратуру из Cr-Ni-сплавов типа 18-8, а также производят очистку от S исходных продуктов. Реже применяют удаление H_2S из рециркулирующего газа, алитирование, кислотное травление или механич. очистку для удаления сернистого железа. Общепризнано, что основными факторами, влияющими на К, является конц-ия H_2S и т-ра. Отдельные фирмы указывают на значение HCl (к-та) и содержание O_2 в исходных продуктах, а также на влияние окислительно-восстановительной атмосферы. Вопреки существующему мнению, по данным нескольких фирм, конц-ия 0,015—0,02 об.% H_2S еще не вызывает значительной К. В. Левинсон

36590. **Исследование влияния масляных эмульсий, применяемых при резке, и эмульсий, применяемых при шлифовке, на коррозионную стойкость металлов. Корнели** (Untersuchung von Schneidölemulsionen und Transparent — Schleifölen auf Korrosionsfestigkeit. Cornely Hans), Automatik, 1957, 2, № 6, 131—136 (нем.)

Испытания показали, что нижним пределом конц-ий масляных эмульсий, применяемых при резке металлов, невзрывоопасных и обеспечивающих отсутствие коррозии деталей и станков, является соотношение масла к воде 1 : 30. Для изготовления эмульсий предпочтительно применять более мягкую воду. Прозрачные эмульсии должны иметь соотношение 1 : 10. Из применяемых методов установления степени агрессивности эмульсии автор рекомендует метод, состоящий в определении скорости коррозии литой стальной пластины, на которой в течение 24 час. лежали стальные опилки, смоченные испытуемой эмульсией. В. Левинсон

36591. **Отбеливающая глина как причина коррозии. Палло, Прокеш, Машек** (Bieliaca hlinka ako pôvodca korózie. Pallo Viliam, Prokeš Jozef, Mašek Václav), Elektrotechn. obzor, 1957, 46, № 5, 245—247 (словацк.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Установлено, что импортный бентонит, перерабатываемый в Чехословакии, содержит S, которая при активации переходит в свободное состояние. Эта S, с одной стороны, является причиной сильной коррозии оборудования нефтеперерабатывающих з-дов, с другой, во время распыления загрязняет некоторые продукты, которые, соприкасаясь с металлами (в особенности с Cu), вызывают их сильную коррозию. Исследовано влияние S, перешедшей в трансформаторное масло, на стабильность и электроизоляционные свойства последнего. Разработан способ удаления S из отбеливающей глины без изменения ее свойств. В. Левинсон

36592. **Травление листов. Ошибки при травлении. Хёк** (Das Beizen von Blechen unter Berücksichtigung von Beizfehlern. Hoeck G.), Ind.-Anz., 1956, 78, № 34, 490—493 (нем.)

Общие сведения о травлении стали. Рассматривается травление в H_2SO_4 и HCl к-тах, состав травильных р-ров, действие травильных присадок, наводороживание, перетравливание, образование травильных пузырей и способы устранения этих явлений. Е. Зарецкий

36593. **Методы обработки поверхностей. Такэи, Нагасака,** Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 9, 541—544 (японск.)

Обзор. Библ. 38 назв. М. Мельникова

36594. **Двухступенчатый процесс задерживает образование белой ржавчины. Браун** (Two-step process retards white rust. Brown L. J.), Iron Age, 1956, 178, № 19, 106—109 (англ.)

Белой ржавчиной (БР) называют продукты коррозии, образующиеся на горячеоцинкованной жести при эксплуатации, хранении и транспортировке. Для предупреждения образования БР на очищ. поверхность оцинкованных деталей наносили водоотталкивающую пленку, после чего проводилась обработка в р-ре, содержащем хромовую к-ту. Один из трех видов проводившихся коррозионных испытаний предусматривал выдержку на воздухе смоченных дистил. водой стальных пластин, подвергнутых защитной обработке. Было установлено, что по сравнению с обработкой в р-рах

аминоацетата, гидрогенизированного жира и олеата натрия более высокими защитными свойствами обладает водоотталкивающая пленка, полученная в 0,5%-ном р-ре стеарата натрия. При испытаниях в условиях воздействия паров воды, сначала нагретой до 70—75°, затем постепенно охлаждающейся до обычной т-ры, БР на неочищ. оцинкованных деталях развивалась более интенсивно, чем на очищ. деталях. Изучение действия различных примесей, вводимых в воду, показало целесообразность применения дистил. воды. Пассивация в р-ре, содержащем 1 *мл/л* HNO_3, приводило к образованию легко отслаивающейся желтой пленки. Е. Зарецкий

36595. Горячее цинкование за 1946—1956 г. Часть 3. Хьюз (Hot dip galvanizing 1946—1956. Part 3. Hughes M. L.), Prod. Finish, 1956, **9**, № 10, 61—68 (англ.)

Обзор. Библ. 378 назв. Часть 2 см. РЖХим, 1957, 65215. М. Мельникова

36596. Цинковые покрытия противостоят обрастанию морскими организмами. Скерри (Antifouling properties of zinc coatings. Skerrey E. W.), Chemistry and Industry, 1957, № 38, 1275 (англ.)

Отмечается, что Zn-покрытия обладают весьма эффективными антиобрастающими свойствами против морских организмов и сравнимы в этом отношении только с наилучшими композициями красок. При цинковании стали должна быть предусмотрена также и катодная защита. В. Лукинская

36597. Экспериментальное исследование процесса металлизации. Маттинг, Беккер (An experimental investigation of the metal spraying process. Matting A., Becker K.), Electroplat. and Metal Finish., 1956, 9, № 5, 147—148, 153 (англ.)

При помощи фотометода получены данные о процессах, происходящих в металлизационном пистолете и на конце распыляющейся проволоки. Показано, что окисление распыляющегося металла происходит при любом соотношении кислорода и ацетилена в газовой смеси, но степень его увеличивается с повышением конц-ии O_2. Ускорение частиц имеет место преимущественно на расстоянии 5—30 *мм* от сопла пистолета. При наличии в этой зоне высокой конц-ии O_2 частицы металла сильно окисляются. Окислению подвергаются лишь те частицы, которые достигают краев струи распыляющегося металла. Отскакивающие от поверхности металла частицы также быстро окисляются, но они не участвуют в образовании покрытия и поэтому не оказывают большого влияния на его качество. При ударе о поверхность частицы металла очень сильно деформируются, в связи с чем оксидная пленка частично отрывается от металла. Благодаря этому в процессе нанесения покрытия методом металлизации имеются условия для осуществления «холодной» сварки, что некоторые авторы, считают необходимым для образования покрытия. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 8386. И. Левин

36598. Фосфатирование черных металлов. Демес (La phosphatation des métaux ferreux. Demesse J.), Métaux (corros.-inds), 1957, **32**, № 380, 172—175 (франц.)

Обзор. Я. М.

36599. Применение фосфатирования для отделки металлов. Фишлок (Phosphating processes and their applications in metal finishing. Fishlock D. J.), Prod. Finish, 1957, **10**, № 6, 65—76 (англ.)

Общие вопросы фосфатирования. В. Левинсон

36600. Выбор покрытия для алюминия. Гудьер (Choosing the right aluminum coating. Goodyear Jack H.), Light Metal Age, 1957, **14**, № 9—10, 19—22 (англ.)

Описаны свойства окисных пленок на Al, полученных разными способами, в частности оксидированием в H_2SO_4 и H_2CrO_4, и даны рекомендации по их применению в отделочных строительных работах. В. Левинсон

36601. Антикоррозионная грунтовка. Ризе (Antikorrosive Primer. Riese Wolfram), Farbe und Lack, 1957, 63, № 6, 297—299 (нем.)

Наиболее эффективными являются покрытия из грунтовки и двух покровных слоев общей толщиной 0,126 *мм*. Основой окрасочной системы является грунтовка, в состав которой входит пигмент. Перечисляются применяемые Pb-, Zn-, Cr-пигменты. Приводится характеристика их, данные о растворимости различных хроматных пигментов в воде и о проницаемости грунтовки в зависимости от конц-ии пигмента. Рассматриваются вопросы водонасыщения и водопроницаемости непигментированной окраски с различным связующим: алкидными, фенольными смолами, хлоркаучуком, полихлорвинилом и др. Дается характеристика этих связующих, а также эпоксидных смол и асфальтов. Приводятся составы различных связующих, изготовленных из комбинаций нескольких материалов. Отмечается, что путем добавления фосфорной к-ты можно увеличить сцепление грунтовки со сталью. Такие грунтовки носят название травящих. В. Притула

36602. Применение пластизольных систем для металлических покрытий. Мак-Тейг (The development of plastisol systems for the metal coating industry. McTague R. F.), Plating, 1957, **44**, № 3, 263—265 (англ.)

Рассматриваются свойства, получение и применение пластизольных покрытий для защиты металлов. З. Соловьева

36603. Неорганические материалы, применяемые для химического оборудования. Нагаи, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 9, 545—550 (японск.)

Обзор. М. Мельникова

36604. Атмосферная коррозия оптического стекла в оптических приборах. Минарж (Výklad atmosférické korose optického skla v optických přístrojích. Minář S.), Jemna mech. a opt., 1957, **2**, № 2, 46—49 (чешск.; рез. русск., нем.)

Предложена классификация продуктов атмосферной коррозии (К) полированных поверхностей оптич. стекла. Первой стадией К является образование гигроскопич. налетов, причиной которого автор считает тонкую структуру полированной поверхности и состав стекла. Рассмотрено влияние полировки на структуру поверхности стекла и возможности предупреждения К. В. Левинсон

36605. Исследование фарфоровых эмалей. I. Мур, Гаррисон (Porcelain enamel research.— I. Moore D. G., Harrison W. N.), Corros. Prevent. and Control, 1957, **4**, № 8, 57—58, 61 (англ.)

Приводятся данные многолетних испытаний (15 лет) в различных районах США на атмосфероустойчивость фарфоровых эмалей, проведенных Бюро стандартов. В качестве критерия стойкости принимался показатель изменения блеска и цвета. Установлена прямая зависимость между кислотостойкостью и атмосферостойкостью; только небольшое число красных эмалей, обладающих высокой кислотостойкостью, обнаружили явно выраженную потерю блеска. Эмали, потерявшие большую часть первоначального блеска, при выветривании труднее подвергаются очистке. Все испытанные эмали обеспечивают защиту стали от коррозии при сохранении покрытия. Я. Лапин

36606. Проблемы борьбы с коррозией бетона и железобетона. Москвин В. М., Тр. Моск. инж.-экон. ин-та, 1957, вып. 8, 80—84

36607. **Коррозия стальной арматуры в бетоне в морской атмосфере.** **Льюис, Копенхейген** (The corrosion of reinforcing steel in concrete in marine atmospheres. Lewis D. A., Copenhagen W. J.), S. Afric. Industr. Chemist, 1957, **11**, № 10, 207—219 (англ.; рез. африк.)

Изучены изменения потенциалов стали в водн. вытяжках из цемента с добавками NaCl. Установлено, что с увеличением содержания хлоридов возрастает конц-ия гидроокиси Ca, необходимая для замедления коррозии стали. Образующаяся на стали пленка Fe_2O_3 не обладает способностью тормозить переход электронов от поверхности Fe к поверхности раздела пленка — электролит, поэтому на затянутой пленкой поверхности стали могут функционировать эффективные катоды. Пассивации стали в бетоне (Б) **препятствуют** растрескивание Б, его проницаемость, периодич. орошение брызгами морской воды, малая толщина бетонного слоя, наличие пленки солей и ржавчины на поверхности арматуры. Проницаемость Б опасна, так как сопровождается подводом к стали O_2-деполяризатора, CO_2 (снижающей pH Б), хлоридов и влаги. Помимо элементов неравномерной аэрации коррозия обусловливается также возникновением и работой макроэлементов «сталь — неудаленная термич. окалина», «сталь в слабом — сталь в крепком р-ре солей», «сталь в карбонизированном Б с низким pH — сталь в щел. Б с высоким pH». К методам предотвращения коррозии арматуры в Б относятся рациональная конструкция железобетонных сооружений, применение технологии и материалов, обеспечивающих получение непроницаемого Б; нанесение покрытий, уплотняющих и создающих непроницаемость поверхностного слоя Б. Применение катодной защиты не может быть рекомендовано, так как образующиеся на электродах щелочь и к-та разрушат Б. Замедлители коррозии также нежелательны, так как ухудшают композицию, идущую на изготовление Б, а также нарушают сцепление стальной арматуры с Б за счет образования защитной пленки на поверхности стали. А. Шрейдер

36608. **Антикоррозионная защита бетоном стальных и чугунных труб методом центрифугирования.** **Ленц** (Betonausschleuderung als Korrosionsschutz von Stahl- und Gußrohren. Lenz Dietrich), Beton, 1957, **7**, № 5, 135—138 (нем.)

Приведен ряд примеров успешной защиты от коррозии стальных и чугунных трубопроводов путем нанесения центрифугированием на их внутреннюю поверхность бетонной облицовки. Соответственно подобрав состав цемента, можно получить трубы, стойкие против примесей, содержащихся в водопроводной воде. В. Левинсон

36609. **Коррозионностойкие полы.** **Мор** (Chemical and corrosion — resistant floors. Mohr Bernard), Biuld. Mater., 1956, **16**, № 10, Floors, 80—82 (англ.) См. также РЖХим, 1957, 25443.

36610. **О строительных материалах, стойких к коррозии.** **Лехто** (Kemiallista syövyttystä kestävistä rakennusaineista. Lehto T.), Suomen kem., 1957, **30**, № 9, A116—A169 (финск.)

Характеристика ряда коррозионностойких строительных материалов. Отмечается, что самыми старыми и до сих пор еще применяемыми защитными покрытиями являются битумы, которые обладают хорошей стойкостью против разб. (~ 5%-ных к-т) и разб. р-ров щелочей. К недостаткам этих покрытий относится невозможность их применения при т-ре > 80°, малая механич. прочность и действие на них органич. р-рителей. Спец. сорта битумов, в вакууме перегнанные, и так называемые пенобитумы или такие, в которые добавлены некоторые в-ва, несколько более стойки. В этом отношении пластмассы довольно заметно улучшают качество битумов. Покрытия на основе жидкого стекла, битумных эмульсий, резины, хлоркаучука, винилхлорида, винилацетата, полиэтилена, полиуретанов, полиамидов, полиэфиров, фенолформальдегидных и фурановых смол, тефлона и т. д. обычно наносят кистью или распылением. Однако эти покрытия имеют также те или иные недостатки (невысокая механич. прочность, относительно низкая т-ра применимости, высокий коэф. расширения и др.). Хорошим сцеплением к бетону, металлу или дереву обладают пленки из полиизобутилена. Сообщаются данные о песчанике, граните и базальте как стойких стройматериалах. Приводятся данные о связующих материалах: жидком стекле, искусств. смолах и др. М. Тойкка

36611. **Коррозия строительных материалов и отделочные работы, а также консервация их.** **Ружицкий** (Korozja materiałów budowlanych i robót wykończeniowych oraz ich konserwacja. Różycki Stanisław), Mater. budowl., 1957, **12**, № 9, 265—267 (польск.)

Рассматриваются причины, вызывающие коррозию (К) основных строительных материалов (СМ). Входящий в состав портланд-цемента $CaO \cdot SiO_2$ переходит при взаимодействии с водой в $Ca(OH)_2$, который под действием CO_2 воздуха, в свою очередь, дает $CaCO_3$. Кроме воды, основными агрессивными агентами являются промышленные газы, содержащие значительное кол-во SO_2. Образующаяся под действием влаги и кислорода воздуха H_2SO_4 реагирует с известью с образованием $CaSO_4$. Под влиянием хим. р-ций ухудшается не только декоративность строительных материалов, но и уменьшается срок службы их. Удаление осадков $CaCO_3$ со СМ осуществляют 10%-ной HCl и образующийся $CaCl_2$ смывают водой. Указывается на влияние грунтовых вод и перепада т-ры на К СМ, а также отмечается необходимость защиты всех выступающих частей здания. Приводятся данные исследований по защите СМ от образования на них подтеков солей. Рассматриваются способы защиты от К зданий, и приводится описание основных конструкционных и архитектурных мероприятий по защите зданий от действия дождевой и грунтовочной вод. Отмечается, что наилучшая защита от К достигается при пропитке природного камня и штучных керамич. изделий р-рами фтористых солей: $MgSiF_6$, $Al_2(SiF_6)_3$, Na_2SiF_6 и др. На просушенные изделия 3 раза наносятся кистью 5, 10 и 15%-ные р-ры указанных солей с перерывами по 24 часа. Пропитку этими солями надлежит повторять каждые 8—10 лет. Ф. Сломянская

36612. **Трубы и трубопроводы из поливинилхлорида. Проблемы коррозии.** **Санс** (Tubes et conduites en polychlorure de vinyle. Les problèmes de corrosion. Sans Marsel), Corros. et anticorros., 1957, **5**, № 11, 362—364 (франц.)

Коррозия труб из поливинилхлорида (П) может проявляться в форме набухания и окисления. Непластифицированный П менее подвержен коррозии. Слабые окислители не действуют на П, но сильные разрушают и обугливают его. При действии хлора сначала происходит насыщение хлором молекулы, а затем набухание. Газообразный хлор не вызывает набухания П, хотя со временем трубы из П все же теряют свои механич. свойства. К-ты, кроме сильно окислительных, как минер., так и органич., не действуют на П. С возрастанием т-ры механич. свойства П быстро снижаются вследствие его термопластичности. Температурный предел применения П от —5 до 45°. Текучесть материала при 20° начинается при давл. 200 *кг/см²*, а при 60° при давл. 30 *кг/см²*. Из П изготовляют трубы разного диаметра, трубопроводы для транспортировки газов и вентиляторы. Коэф. расши-

рения П в 6 раз выше коэф. расширения стали, но эластичность его позволяет смягчать это расширение. При применении П при низких т-рах может происходить коробление труб. Т. Фабрикант

36613. Коррозия стали, покрытой пленками из нефтяных битумов в морской воде. Гуревич Е. И., Соснина А. С., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 4, 172—173

Испытание 5 различных типов покрытий толщиной 0,20—0,25 *мм* из битумов, растворенных в уайт-спирите или толуоле, погруженных в воду Каспийского моря в продолжение 185 дней показало, что максим. потери имели место на границе воздуха и воды. При полном погружении металла в р-р электролита лучшими защитными пленками из всех испытанных являются пленки из битума крекинг-остатка, растворенного в толуоле. Для защиты стали от коррозии над электролитом и по ватерлинии наилучшие результаты дали защитные пленки из битума гудрона Ромашкинской нефти. В результате пористости пленок имело место образование глубоких раковин. Некоторые образцы показали наличие точечной коррозии. Другой причиной коррозии стальных образцов является способность битумных пленок к набуханию в электролитах. В. Притула

36614. Конструирование и области применения оборудования, изготовленного из пропитанного графита. Иноуэ, Мацумото, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 9, 579—584 (японск.)

36615. Химическое разрушение графитовых тиглей при плавке легких металлов. Лотце (Chemische Angriffe auf die Graphitschmelztiegel während der Leichtmetallschmelze. Lotze E.), Metall, 1956, **10**, № 23—24, 1140—1143 (нем.)

Явления, возникающие в условиях воздействия расплавленных легких металлов на графитовые тигли (Т), показывают, что Mg образует с кремневой к-той, вводимой в графит в качестве связующего, силицид магния, Al не разрушает Т. Применение флюса, содержащего 25% фтористого соединения, 25% NaCl и 30% безводн. Na_2SO_4 приводило к разрушению Т, что объясняется, возможно, р-цией между Na_2SO_4 и связующим с образованием силиката натрия, обладающего низкой т-рой плавления. Другой причиной растрескивания Т является образование фтористых соединений кремния, диффундирующих в стенки Т. Срок службы Т заметно сокращается в условиях нагревания в окислительной атмосфере при т-ре $> 600°$. Очистку Т от остатков флюса и шлака следует проводить до охлаждения Т. Е. Зарецкий

36616. Уголь и графит для оборудования химических заводов. Бёйс (Carbon and graphite for chemical plant equipment. Buis M.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 11, 45—48, 69 (англ.)

Уголь и графит отличаются высокой коррозионной стойкостью (в 400 различных хим. средах) и жаростойкостью. Стойкость угля к окислительным средам зависит от примесей. При обработке угля крепкими неорганич. к-тами, разрушающими примеси, скорость его окисления может быть снижена в 10 раз. Широкое применение получил графит как материал для изготовления теплообменников. Последним достижением в этой области является блочный теплообменник в форме куба, монтируемый из отдельных элементов, которых может быть до 20. Между отдельными элементами устанавливаются прокладки из политетрафторэтилена. Элемент блочного теплообменника состоит из цельного куска графита, в котором просверлены отверстия таким образом, что они образуют 2 системы для основной и вспомогательной жидкости. Элементы монтируются в круглой стальной оболочке, которая в то же время является коллектором. Графитовый блочный теплообменник может применяться для получения хлористой серы из $SO_2 \cdot HCl$. Графитовые теплообменники важное применение находят в произ-ве HCl (к-та) в процессе абсорбции. Производительность достигает 100 *т* к-ты 20° Be в день с одного охлаждающего элемента. Из графита изготовляются простые и эффективные смесители для разбавления H_2SO_4. Для пропитки графита в последнее время применяются главным образом фурановые смолы. Из угля изготовляют различные изделия, а также армированные трубы, защищенные покрытием из стеклянной ткани. Т. Фабрикант

36617. Механизм антикоррозионного действия метафосфата натрия. Янкович (Mehanizam antikorozivnog dejstva natrijummetafosfata. Janković Stefan), Zašt. mater., 1957, **5**, № 3, 96—97 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Описан механизм антикоррозионного действия $NaPO_3$, применяемого в городских и промышленных водопроводных сетях. В. Левинсон

36618. Бензоат натрия как замедлитель коррозии в водных эмульсиях. Фрейер, Гейленкирхен (Natriumbenzoat als Korrosions-Inhibitor in wäßrigen Dispersionen. Freier H.-J., Geilenkirchen W.), Werkstoffe und Korrosion., 1957, 8, № 11, 673—677 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследована эффективность бензоата натрия (I) для защиты стали от коррозии под действием водн. эмульсий различных красителей. Испытания продолжались 2—6 недель при комнатной т-ре. Коррозию оценивали в основном по интенсивности ржавления образцов, и частично — по потере веса. Результаты испытаний показали, что при эмульсиях с pH = 5—6 коррозию черной жести сильно снижает добавка 2%-ной I и $NaNO_2$ в соотношении 10 : 1. При одинаковой дозе замедлителя защитное действие увеличивается с повышением pH. В области значений pH от 6 до 7 полная защита от коррозии достигается добавкой от 1 до 2% (максимально) вышеуказанной смеси; в очень многих случаях при таких значениях pH хорошая защита от ржавления достигается добавкой 2% только I. $NaNO_2$ без I применять нельзя, так как во многих случаях он усиливает ржавление или вызывает коагуляцию эмульсий. А. Мамет

36619. Защита от коррозии при морских перевозках в тропических условиях. Детерман (Korrosionsschutz bei Seeversand im Tropenklima. Determann Hermann), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 11, 689—694. Diskuss., 695—696 (нем.; рез. англ., франц.)

Доклад о результатах экспедиции в Южную Африку с целью установления особенностей коррозии (К) в условиях тропич. климата. Отмечается, что основной причиной К металлич. изделий во время морских перевозок в тропич. условиях являются резкие колебания т-ры и высокая влажность воздуха. Оказывают влияние также побочные факторы, как напр., наличие бактерий, которые размножаются особенно хорошо на бананах. Применение силикагеля для снижения влажности воздуха целесообразно лишь в том случае, если его кол-во достаточно для снижения влажности ниже крит. При этом не следует помещать мешочки с силикагелем в непосредственной близости от защищаемого предмета, так как при повышении т-ры возможна конденсация паров на последнем и увеличение К. Заметную защиту от К обеспечивают смазки, а также применение летучих замедлителей К. В. Левинсон

36620. Методы, применяемые для временной защиты от коррозии. Ферриджи (Méthodes usuelles de protection contre la corrosion dans les emballages. Ferriggi J.-J.), Techn. emballage, 1957, № 30, 715, 724 (франц.)

Приводится ф-ла $W = K_1ARM \mid 60 + D \mid 2$ (по Британским нормам) для подбора кол-ва влагопоглотителя при упаковке в контейнерах. Ф-ла установлена для влагопоглотителя с абсорбционной способностью, равной 27% (от своего сухого веса), когда он находится в атмосфере с 50%-ной относительной влажностью и т-рой 25°. W обозначает вес водопоглотителя в *г*; A — поверхность в *м*² барьера, не пропускающего пары воды; D — вес в *г* гигроскопичных материалов, находящихся внутри барьера; M — максим. время хранения в месяцах; R — скорость пропускания паров воды барьером через 1 *м*² за 24 часа, измеряемая при относительной влажности 90% и т-ре 38°; K_1 — переводной коэф., равный $453/25{,}4^2$. Для хранения в тропич. условиях ф-ла принимает вид: $W = K_1ARM \mid 360 + D \mid_2$, при хранении в умеренном климате $W = K_2V \mid 100 + D \mid_2$, где V — объем полностью герметизированного контейнера в *мм*³; K_2 — переводной коэф., равный $453/304{,}8^3$. Начало см. РЖХим, 1957, 62644. Я. Матлис

36621. **Катодная защита буев. Г р е х э м** (The cathodic protection of buoys. G r a h a m I. D. G.), Dock and Harbour Authority, 1957, 38, № 443, 189—190 (англ.)

Наблюдение за работой буев показало, что в некоторых условиях длительность их эксплуатации составляет всего 8 лет, а ремонт их требуется уже через 3–5 лет. Уменьшение коррозии буев может быть достигнуто катодной защитой их главным образом при помощи Mg-анодов. Однако полной защиты якорных цепей, на которые устанавливают буи, при этом способе пока нельзя достигнуть, в то время как для тросов может быть получена высокая степень защиты. Это дает известные преимущества применению тросов при установке буев. В. Притула

36622. **Катодная защита внутренних отделений на судах. С у д р а б и н** (Cathodic protection of internals of ships. S u d r a b i n L. P.), Corrosion, 1957, 13, № 7, 62–68 (англ.)

Отмечается, что ежегодные убытки от коррозии (К) на танкере (Т), перевозящем средневосточные нефти, составляют 150 000 долларов в год. Скорость К достигает 3,2 *мм/год*. Наиболее эффективными способами борьбы с К в этом случае являются катодная защита и правильная система балластирования. Большое влияние на скорость К оказывает прокатная окалина, потенциал которой на 1,0 *в* более положителен, чем потенциал стали. Для катодной защиты Т чаще всего применяются Mg-аноды. Для обеспечения полной защиты и очистки стальных поверхностей от слоя ржавчины необходимо создать потенциал стальных поверхностей не менее —1,03 *в* по каломельному электроду при плотности наложенного тока в 43—54 *а-час/м*². Приводится зависимость между числом анодов в Т и его потенциалом и выходом тока из анодов при различных периодах балластирования. Выход тока из одного анода весом 27 *кг* сразу после балластировки равен 12 *а*, а в дальнейшем он снижается в зависимости от общего числа анодов в Т и периода балластного времени. При защите Т Al-анодами число их должно быть больше, чем Mg-анодов по крайней мере в 4 раза. Для эффективной работы катодной защиты необходимо точно соблюдать намеченный план балластировки, причем балластные Т должны заполняться полностью, до палубы. В случае применения Zn-анодов, содержание в них Fe не должно превышать 0,0015%. Для определения коррозионных разрушений рекомендуется применять ультразвуковой метод определения толщины отдельных листов. Точность таких измерений достигает 1%. Приводится ф-ла для расчета толщины листа на основании ультразвуковых измерений. Описывается метод определения коррозионных разрушений при помощи гипсовых слепков. Для эффективной защиты необходимо, чтобы время нахождения Т под балластом было ⩾10% общего времени и чтобы был наложен достаточный защитный ток. В. Притула

36623. **Цинковые аноды для катодной защиты. М о р г а н** (Zinc anodes for cathodic protection. M o r g a n J. H.), Corros. Technol., 1957, 4, № 8, 272—274 (англ.)

Указывается, что при содержании Fe в Zn выше 0,0015% необходимо легирование последнего алюминием и кремнием. Качеств. Zn-аноды создают потенциал —0,95 *в* по хлорсеребряному электроду, что обеспечивает для защиты стали величину разности потенциалов —200 *мв*. Эффективность работы таких анодов равна 85% при низких D и 95% при D 10,7 *а/м*². Zn-аноды особенно пригодны для защиты таких металлов, как Al и Pb. Для защиты неизолированной поверхности стали резервуаров Zn может применяться только, если коррозия вызывается соленой или морской водой, сопротивление которых ниже 500 *ом см*. При использовании Zn для защиты подземных сооружений обычно применяют спец. засыпку, состоящую из 60% гипса и 40% глины. В этом случае Zn-аноды могут иметь размеры 1524 × 35½ × 32 *мм*, что дает выход тока, равный 50 *ма*, при установке в почвах с сопротивлением 1000 *ом см*. Для защиты корпуса судна применяются Zn-аноды трапецоидального сечения, примерно 127 × 76 *мм*, устанавливаемые на щелочестойкой изолирующей подкладке шириной 30 *см*. Анод указанных размеров дает выход тока 1,64 *а/пог м* длины. В. Притула

36624. **Катодная защита железных и стальных конструкций. Т о к у н а г а** (T o k u n a g a S.), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, 24, № 8, 379—384 (японск.)

36625. **Локализация коррозионных поражений в подземных трубопроводах. К л а с, Х е й м** (Lokalisierung von Korrosionsschäden an erdverlegten Rohrleitungen. K l a s H e i n r i c h, H e i m G e r h a r d), Gas- und Wasserfach, 1957, 98, № 44, 1103—1106 (нем.)

Рассматриваются основные методы контроля скорости коррозии (СК) подземных трубопроводов (ПТ). 1. Косвенные методы определения электросопротивления (ЭС) почвы (П). На основании ф-лы Маурена агрессивность П зависит не только от ее ЭС, но также от влажности и pH. В гомог. П СК увеличивается с уменьшением ЭС; при различной структуре и различном хим. составе отдельных участков П необходимо учитывать степень дисперсности их, работу макроэлементов на поверхности ПТ и возможность образования концентрационных элементов. Отмечается, что при насыщении грунтовочными водами средне- и крупнодисперсных составляющих П они делаются ионопроводимыми, а колл. и мелкодисперсные составляющие обладают только частичной ионной проводимостью и ЭС их меньше. Указывается на значение для ПТ поверхностных слоев П, не соприкасающихся с грунтовыми водами, а также в каком состоянии удерживается вода отдельными, обладающими различной дисперсностью, составляющими П. Большое значение имеет также кол-во проходящего через П воздуха, причем, если имеет место дифференциальная аэрация, то менее аэрируемые участки являются анодами. При исследовании трассы ПТ замеры ЭС П проводятся через каждые 100 *м*, при получении отличающихся значений проводят промежуточные определения. При подразделении трассы на агрессивные и неагрессивные участки необходимо учитывать: 1) ЭС различных по высоте слоев П; 2) уд. ЭС; 3) потенциал и его распределение в П и т. п. Приводятся данные математич. обработки результатов измерений и схема замеров ЭС П на различной глубине исследуемой трассы. Ф. Сломянская

36626. Стоимость катодной защиты. Бью (Cathodic protection costs. Bew S. R.), Shipp. World and World Shipbuild., 1957, 137, № 3356, 356 (англ.)

Расчеты стоимости защиты от коррозии танкера в 3000 *т*, имеющего 30 танков, из которых 12 получают катодную защиту и 18 окрашиваются. Расчет показывает, что за 12 лет работы полученная экономия составляет 100 000 фунтов стерлингов. В. Притула

36627. Отдельные аноды, а не заземления. Эмери («We use single anodes, not beds». Emery John), Gas Age, 1957, 120, № 3, 15—16 (англ.)

Описана защита при помощи Mg-анодов 11 газовых сетей. Причиной применения отдельных анодов было наличие на линиях муфт Дрессера, которые было трудно шунтировать, поэтому считалось рациональным применять отдельные аноды, а не систему наложенного тока, если сопротивление почвы было достаточно низко. Приводятся схемы установки Mg-анодов на отдельных участках газовой сети с нешунтированными муфтами Дрессера. В. Притула

36628. Причины, размеры и борьба с коррозией наружной поверхности обсадных труб. Садбери (External casing corrosion: cause, effect and control. Sudbury J. D.), World Oil, 1957, 144, № 1, 163—164, 166, 170 (англ.)

Отмечается, что большая часть аварий, вызванных коррозией наружной поверхности обсадных труб, до сего времени связана с действием макропар и что катодная защита должна эффективно защищать эти трубы от коррозии. Указывается, что диаграмма падения напряжения вдоль трубы дает примерную картину распределения коррозионных очагов в связи с работой макропар. И. Левин

36629. Автоматический регулятор защитного потенциала для газопроводов. Иваненко, Пущаловский (Автоматичний регулятор захисного потенціалу для газопроводів. Іваненко В. І., Пущаловський А. Д.), Автоматика. АН УРСР, 1957, № 1, 18—26 (укр.; рез. русск., англ.)

Изменение напряжения источника тока в системах катодной защиты и изменение сопротивления отдельных элементов цепи защиты приводят к необходимости постоянно регулировать защитный потенциал. Это можно осуществить только при помощи автоматич. регулятора, стабилизирующего заданное значение потенциала. Описаны 2 типа предложенных регуляторов потенциала, один работающий от постоянного тока напряжением 24 *в* и другой от переменного тока напряжением 220 *в*. Приводятся схемы регуляторов, их внешний вид, основные ур-ния регулирования. В качестве источника постоянного тока для станций катодной защиты предложено применять терморегулятор. В. Притула

36630. Некоторые аспекты морской коррозии. Холман (Some aspects of marine corrosion. Holman Rockwell), Marine J., 1957, 84, № 3, 11—12, 15—17 (англ.)

Обзор по вопросам коррозии в морской воде и защите от коррозии корпуса судна. Указывается, что обычно применяются Zn-аноды при электрохим. защите, причем Zn должен быть высокой чистоты с содержанием Fe $\leqslant$ 0,0014%. Рассматриваются причины образования концентрационных коррозионных элементов, влияние обрастания на скорость коррозии и наиболее часто применяемые пассиваторы в грунтовках. В. Притула

36631. Катодная защита от коррозии в морской воде с периодической подачей защитного тока. Иванов С., Морск. флот, 1957, № 5, 26

Описан метод катодной защиты морских сооружений с периодич. подачей защитного тока (авторское свидетельство № 88120), заключающийся в том, что ток подается только примерно 1 час в сутки с целью поддержания созданной на металле защитной известковой пленки. Преимуществами предложенного метода является сниженный расход электроэнергии и уменьшенные размеры защитного оборудования. В. Притула

36632. Методы исследования и мероприятия по борьбе с коррозией подземных телефонных кабелей. Уэрнер (Testing methods and corrosion control measures for buried telephone cable. Werner Daniel R.), Corrosion, 1957, 13, № 5, 68—74 (англ.)

Приводится подробное описание методики определения анодных и катодных зон на кабеле по результатам измерения потенциала кабель — почва и рекомендуется схема для измерения тока, протекающего по линии. Критерием защитного потенциала при измерениях по медносульфатному электроду являются: для Cu —0,25 *в*, для Pb —0,78 *в*, для Fe —0,85 *в*, для оцинковки от —1,05 до —1,1 *в*. Предлагаются две номограммы для расчета длительности работы Pb-оболочки и армирующей оцинкованной проволоки. В. Притула

36633. Коррозия подземных металлических трубопроводов. Боубела, Радомил (Korose kovových potrubí uložených v půdě. Boubela L., Radomil M.), Paliva, 1957, 37, № 8, 264—269 (чешск.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены основы коррозии под действием блуждающих токов и причины почвенной коррозии (теория макро- и микроэлементов). Из резюме авторов

36634. Случайные контакты в распределительных системах. Эмери (Accidental contacts in a distribution system. Emery John), Gas (USA), 1957, 33, № 3, 55—56 (англ.)

При осуществлении катодной защиты на распределительных системах в городах большие трудности представляет выявление случайных контактов защищаемых линий с соседними сооружениями. Приводятся примеры обнаружения и ликвидации этих контактов на одной небольшой городской водопроводной сети. В. Притула

36635. Методы контроля, не вызывающие разрушения металла, применяемые при обследовании оборудования нефтеперегонных заводов. Шервуд (Non-destructive techniques in refinery inspection. Sherwood P. W.), Corros. Technol., 1957, 4, № 5, 148—151 (англ.)

Обзор основных методов контроля, не вызывающих разрушения металла, применяющихся на нефтеперегонных з-дах (электрич., магнитные, просвечивание рентгеновскими и γ-лучами, УЗ-метод). Более подробно рассматриваются свойства радиоактивных Ir и Co. И. Левин

36636. Измерение скорости коррозии внутренней поверхности труб. Родс (How to measure rate of corrosion in tubing... inhibitor effectiveness should be checked often. Rhoades F. L., Jr), Oil and Gas J., 1957, 55, № 26, 147, 149 (англ.)

Скорость коррозии труб в нефтяных буровых скважинах определяется следующим образом: 1) по сроку эксплуатации до выхода труб из строя; 2) по содержанию Fe в получаемой жидкости (этот метод удобен для определения эффективности действия замедлителей коррозии); 3) по степени коррозии опускаемых в скважины образцов; 4) коррозиометром, который позволяет быстро определять степень агрессивности буровой жидкости; 5) по изменению внутренних размеров труб, определяемому спец. приборами с опускаемыми внутрь датчиками, механически измеряющими либо глубину изъянов — чисто механически, либо оставшуюся толщину стенок по электросопротивлению их. Ю. Аронсон

36637 К. **Защита стальных кровель от коррозии.** **Кучкин А. И.**, Уральский н.-и. ин-т Акад. коммун. х-ва. Свердловск, 1957, 72 стр., илл.

36638 К. **Морское обрастание и борьба с ним.** Перев. с англ. Ред. **Никитин В. Н., Тарасов Н. И.** М., Воениздат, 1957, 502 стр., илл., 30 р. 70 к.

36639 П. **Защитное покрытие металлических изделий** [Napp Mills Inc.]. Японск. пат. 8009, 7.12.54

Патентуется установка для покрытия свинцом стальных листов, внутренней поверхности цистерн для перевозки хим. продуктов, в частности к-т, и других изделий из стали, бронзы, Al и других металлов. Установка представляет ванну, установленную на кирпичном основании, под ванной расположены газовые или нефтяные горелки (вместо горелок могут быть использованы и другие источники тепла); ванна заполняется расплавленным свинцом. При покрытии свинцом металлич. листов, эти листы, прошедшие предварительно соответствующую хим. обработку, крепятся на специально изготовленном из стали или железа поплавке и при помощи спец. приспособления вместе с ними погружаются на необходимую глубину в расплавленный Pb. При покрытии свинцом внутренних стенок цилиндрич. резервуаров, котлов и других полых металлич. изделий они также крепятся на поплавке и расплавленный Pb подается внутрь их при помощи спец. насоса до нужного уровня. В. Зломанов

36640 П. **Способ приготовления водного раствора для получения фосфатных покрытий, хорошо сцепляемых с металлическими поверхностями. Дрисдейл, Бертон** (Procédé de préparation d'une solution aqueuse pour la production de revêtements adhérents de phosphates sur des surfaces métalliques. Drysdale Royston Fraser, Burton Stanley Arthur Charles) [The Walterisation Co. Ltd.]. Швейц. пат. 321117, 15.06.57

Патентуется способ приготовления водн. р-ра для фосфатирования металлич. поверхностей, заключающийся в том, что приготовляют разб. водн. р-р кислого фосфата Zn, отличающийся тем, что в него вводят простые фтор-ионы в кол-ве от 0,01 до 0,1 вес. %, причем эти ионы образуются в большинстве случаев введением в р-р по крайней мере одного растворимого ионизируемого фторида, катионная часть которого имеет коэф. диффузии меньший, чем ион Li; pH р-ра после введения ионов простого фторида превышает 2,3. Указанный фторид может вводиться в р-р добавкой HF и последующей ее нейтр-цией щел. в-вом, дающим катионы с коэф. диффузии, меньшим, чем ионы Li. В р-р можно ввести ионы нитрата. Метод отличается тем, что к водн. р-ру добавляют один из следующих фторидов: Ni, Zn, Mg, Ba. В конечном р-ре не должны содержаться катионы щел. металлов. Метод пригоден для фосфатирования стали, железных сплавов, Zn и его сплавов окунанием и распылением. Я. Матлис

36641 П. **Метод защиты металлов аминофосфатным покрытием. Расселл** (Method of coating metals with amine phosphate coating and composition therefor. Russell William S.) [Parker Rust Proof Co.]. Пат. США 2766153, 9.10.56

Патентуется способ фосфатирования (Ф) мягкой стали, Zn и Al в водн. р-ре фосфорной к-ты и морфолина или пиридина, или их производных. Состав р-ров: а) 0,30—0,35 *мол/л* пиридина или его производных и 4 *мл/л* 75%-ной фосфорной к-ты; б) 0,04—0,05 *мол/л* морфолина или его производных и 4 *мл/л* 75%-ной фосфорной к-ты. pH этих р-ров в пределах 3—6, оптимальная т-ра обработки 55—75°, время обработки ~1 мин. Для улучшения качества осадков рекомендуется добавлять какой-либо окислитель (в %): хромат 0,5—4,0, бромат 0,2—2,0, нитрит 0,05—0,4, сульфит 0,05—0,5. Вес фосфатной пленки ~1,6—10,8 *мг/дм²* поверхности. Особенностью процесса является то, что Ф осуществляется без предварительного удаления загрязнений с поверхности металла. В. Ельцов

36642 П. **Способ очистки соприкасающихся с дымовыми газами поверхностей нагревания паровых котлов и нагревательных устройств** (Fremgangsmåde ved rengøring af røgluftberørte varmeflader i dampkedler, forvarmere og lignende apparater) [Aktiebolaget A. Ekströms Maskinaffär]. Датск. пат. 81604, 10.12.56

Предложен способ очистки поверхностей нагревания, отличающийся тем, что к пару добавляют CO_2 или р-р $(NH_4)_2CO_3$ и одновременно охлаждают противоположную сторону поверхности нагревания водой, рассолом или воздухом. CO_2, проникая с NH_3 и паром в поры и трещины отложений, повышает в них давление, что способствует растрескиванию отложений. К. Герцфельд

36643 П. **Защита металлических конструкций от коррозии. Уэйт, Хиггинс** (Protection of metallic structures. Waite William Godrey, Higgins William Frederick) [E. A. Hughes & Co., Ltd]. Пат. США, 2743227, 24.04.56

Предлагаемая система электрохим. защиты железных резервуаров нефтеналивных судов состоит из основных (ОА) и вспомогательных анодов (ВА), изготовленных из Mg или Mg-сплава, содержащего 2—7% Al и (или) 1—4% Zn с добавкой 0,01—0,4% Mn или без нее. ОА отливаются вместе с железными стержнями, которые служат для скрепления их с дном резервуара. Площадь поверхности ОА должна составлять 67,5—145,5 *см²* на 1 *кг* металла анода; желательно это соотношение иметь 92—129 *см²*. ВА отливаются в виде пластин толщиной 10—19 *мм* и диам. 381—762 *мм* с втулками, которые привариваются или другим способом скрепляются с проходящим через них вертикальным стержнем. Площадь поверхности ВА должна составлять 266—1800 *см²* на 1 *кг* веса металла (предпочтительно 615—1330 *см²*) ВА должны располагаться не далее, чем на 15 *см* от стенок резервуара. В. Левинсон

См. также: Растворение Al в NaOH 35382. Высокотемперат. окисление W, Mo, Fe-W, Fe-Mo 35463. Окисление Mg 35464, Hg 35465. Анодное поведение: Fe в кисл. р-рах 35550, 35551. Коррозия Fe 35552. Р-рение Fe в $CrCl_3$ 35553. Анодное пассивирование металлов 35554; **см. также раздел** *Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия* **и рефераты:** Замена цветн. металлов пластмассами 38029. Пластмассы в хим. промышленности 38031, 38032. Эпоксидная смола 38065. Жесть с покрытием из пластмассы 38081. Смазочные масла 37544, 37545, 37599—37600. Эмульсии 37549. Хим. стойкость стекла 37007. Хим. стойкость эмали 37013, 37014.

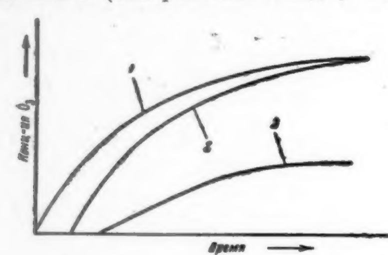
ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ.

Редактор *М. И. Лапшин*

36644. **Химизм озонирования воды. Штумм** (Einige chemische Gesichtspunkte zur Wasserozonisierung. Stumm Werner), Schweiz. Z. Hydrol., 1956, 18, № 2, 201—207 (нем.)

В лабор. опытах исследовался характер зависимости остаточной конц-ии O_2 в воде от времени, в течение которого вода аэрировалась озонированным воздухом (конц-ия O_3 0,3—3,0 *мг/л*). Установлены 3 типа кривых: *1* — соответствует абсорбции O_3 (бидистиллят); *2* — хим. взаимодействию O_3 с примесями воды (грунтовые воды); *3* — одновременному каталитич. разложению O_3;

при озонировании $\geqslant$1 часа кривая *3* не достигает уровня кривых *1* и *2* (поверхностные воды). Указывается



на возможность установления притока поверхностных вод к грунтовым при помощи аналогичных кривых.

М. Губарь

36645. Фотометрическое определение цветности и мутности воды. Пейлин (Photometric determination of color and turbidity of water. Palin A. T.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 11, 492—495 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 45352.

36646. Электрохимические методы определения кислорода для контроля за загрязнением воды. Тодт (Importance et emploi des mesures électrochimiques instantanées de l'oxygène pour le contrôle des eaux polluées. Todt E.), Bull. Centre belge étude et docum., eaux, 1957, № 36, 70—74 (франц.)

Обзор. Библ. 7 назв. А. С.

36647. Приборы для быстрого определения жесткости воды. Мустя (Aparate pentru determinarea rapidă a durităţii apei. Mustea I.), Ind. uşoară, 1957, **4**, № 7, 290—293 (рум.)

Описаны существующие методы и приборы, основанные на измерении электропроводности воды.

Я. Матлис

36648. Комплексонометрическое определение общей, кальциевой и магниевой жесткости воды. Новак (Gesamthärte-, Kalk-und Magnesiumbestimmung im Wasser mit Hilfe «sequestrierender» Stoffe. Nowak Georg), Brauwelt, 1957, **B 97**, № 77, 1490—1492 (нем.)

Описано применение набора готовых реактивов, выпускаемых фирмой Merck. Н. Ваксберг

36649. Количественное хроматографическое определение летучих кислот, образующихся в процессе брожения ила. Манганелли, Брофаци (Quantitative determination of volatile acids by paper chromatography for application to sewage sludge digestion. Manganelli Raymond M., Brofazi Frederick R.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1441—1443 (англ.)

Метод применим к к-там жирного ряда с числом атомов С 2—6. Разделение производят в виде этиламинных солей. Р-ритель — водн. р-р бутанола-1 и этиламина (500 *мл* бутанола-1 смешивают с равным объемом воды при 20°; после разделения фаз к 490 *мл* верхнего слоя бутанола прибавляют 10 *мл* водн. 33,33%-ного р-ра этиламина, перемешивают и через 1 час отделяют отстоявшийся водн. слой). Проявитель — хлорфенол красный (200 *мг* в 100 *мл* 95% C_2H_5OH). Стандартные р-ры к-т в конц-ии 15—40 γ в 5 μ*л* доводят до pH 8—9 прибавлением этиламина и наносят по 5 μ*л* их на бумагу на расстоянии 3,5 *см* от края листа. Высушивают при т-ре ~20° и опускают в р-ритель. Полное разделение заканчивается за 20 час., после чего бумагу сушат 1—2 часа при т-ре ~20° и проявляют. После высушивания на желтом фоне хроматограммы появляются пурпурные пятна, соответствующие уксусной, пропионовой, масляной, валериановой и капроновой к-там (соответственные значение R_f 0,14; 0,21; 0,33; 0,50; 0,62). Площадь пятна пропорциональна конц-ии к-ты. При обследовании илов выделяют из них летучие к-ты перегонкой с водяным паром в титрованный р-р NaOH. Аликвотную часть титруют соляной к-той в присутствии фенолфталеина и вычисляют суммарную нормальность к-т. Оставшийся р-р упаривают, доводя его нормальность до ~0,4, прибавляют эквимолекулярное кол-во $(NH_4)_2SO_4$, подкисляют H_2SO_4 до pH 3 и подщелачивают этиламином до pH 8—9; разбавляют до нормальности $\geqslant$ 0,2 и хроматографируют. Площадь пятен определяют планиметром. Точность метода 3—6%. Н. Ваксберг

36650. Определение фенолов в сточных водах газовых заводов. Пюшель, Грубич (Zur Phenolbestimmung in Gaswerksabwässern. Püschel R., Grubitsch H.), Brennstoff — Chemie, 1957, **38**, № 17—18, 266—270 (нем.)

Пробу СВ (50 *мл*) экстрагируют в делительной воронке А 40 *мл* бутилацетата, дают отстояться и прибавляют малыми порциями при взбалтывании р-р $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ (5 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в воде, прибавляют NH_4OH (1 : 1) до растворения осадка и доводят водой до 100 *мл*), пока водн. слой не окрасится в голубой цвет. Фильтруют под вакуумом через стеклянный фильтр в другую делительную воронку В, отделяют водн. слой и в воронке А экстрагируют его снова 40 *мл* бутилацетата. Экстракт отделяют, приливают в воронку В, где обрабатывают 3 раза по 1 мин. 30 *мл* 10%-ного NaOH. Щел. вытяжки собирают в мерную колбу емк. 500 *мл*, доливают водой до метки и отбирают 2 порции по 10 *мл* в 2 колбы с притертыми пробками. В каждую из них добавляют по 5 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$, 5 *мл* KBr (32 *г/л*) и 5 *мл* HCl (1 : 3). После 2 час. прибавляют KI и титруют 0,1 н. $Na_2S_2O_3$. Ошибки при определении фенола в конц-ии 500—5000 *мг/л* $\leqslant$ 2%, в конц-ии 250 *мг/л* $\leqslant$ 6%. Н. Ваксберг

36651. Преимущества и недостатки применения мембранных фильтров. Кларк, Кейблер, Гелдрейк (Advantages and limitations of the membrane filter procedure. Clark H. F., Kabler P. W., Geldreich E. E.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 9, 385—387 (англ.)

Отмечены преимущества метода, его недостатки и пути их устранения. Рекомендуется транспортировать мембранные фильтры с отфильтрованными микроорганизмами без применения рефрижератора, помещая их на предохранительную среду типа Эндо в оловянных банках. В случае содержания в воде больших кол-в взвеси, Fe, Mn, Al или водорослей рекомендуется применять бродильный метод. Е. Дианова

36652. Программа Службы здравоохранения США по уменьшению загрязнения водотоков и водоемов. Янг (The USPHS stream pollution abatement program. Young Lewis A.), J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs. 1957, 83, № 4, 1338-1—1338-9 (англ.)

Изложены предполагаемые мероприятия по контролю за загрязнением воды (ЗВ), по организации исследований, информации и др. ЗВ определяется как введение в воду любой примеси, делающей ее вредной для человека, животных, растительности и водн. организмов. ЗВ подразделяется следующим образом: 1) природное, за счет поступления примесей из воздуха и почвенного покрова; 2) позволительное, допускающее планомерное использование водн. ресурсов; 3) предельно допустимое, создающее перегрузку на некотором участке реки, но не представляющее опасности для других водопотребителей; 4) недопустимое, вызывающее порчу источника водоснабжения. Ю. Скорецкий

36653. Дискуссия по статье: Станбридж «Закон 1951 года о предупреждении загрязнения рек и проектирование очистных сооружений для сточных вод (Шотландия)».— (Discussion on paper by H. H. Stan-

bridge. The Rivers (prevention of pollution) act, 1951, and sewage works design.—), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 4, 336—339 (англ.)
К РЖХим, 1957, 45372.

36654. **Влияние загнивающих сточных вод на водоемы (на основании исследования водохранилища на реке Заале). Шредер** (Die Auswirkung fäulnisfähiger Abwässer in stehenden Gewässern am Beispiel der Saaletalsperren. Schräder Theodor), Wiss Z. Friedrich-Schiller-Univ. Math.-naturwiss. Reihe, 1955—1956, 5, № 1—2, 121—129 (нем.)

Описаны исключительно неблагоприятные условия самоочищения в водохранилище объемом 215 млн. $м^3$ на зарегулированном участке реки, куда спускаются СВ целлюлозной ф-ки. Летом вследствие значительной температурной стратификации (т-ра воды на глубине 4 *м* — 20°, 8 *м* — 10°) СВ, имеющие высокий уд. вес, накапливаются в глубинных слоях. Отсутствие растворенного O_2 вызывает загнивание органич. в-в, что сопровождается гибелью рыбы и выделением H_2S в атмосферу. Максим. аэробное окисление органич. в-в наблюдается в ноябре, когда нарушается стратификация и происходит достаточно полное перемешивание СВ с водой водохранилища. М. Губарь

36655. **Участки Внутреннего Японского моря (Сэтонайкай), подверженные влиянию промышленных сточных вод. Нитта.** Суйсантё найкайку суйсан кэнкюсь кэнкю хококу, Bull. Naikai Reg. Fish. Res. Lab., 1957, № 10, 120—135 (японск.)

36656. **Влияние загрязнений на скорость аэрации воды. Даунинг, Мелбурн, Брус** (The effect of contaminants on the rate of aeration of water. Downing A. L., Melbourne K. V., Bruce A. M.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 11, 590—596 (англ.)

В лабор. опытах показано, что коэф. скорости поглощения O_2 *f* снижается в определенной зависимости от конц-ии анионактивных синтетич. детергентов (СД), исходной величины *f*, характера движения воды. Примесь СВ также снижает *f*, причем влияние СД на скорость аэрации в этих условиях менее заметно, чем в чистой воде. В основном подтверждаются ранее опубликованные данные, полученные на проточной воде. См. РЖХим, 1957, 75184. М. Губарь

36657. **Токсичные свойства сточных вод производства вискозного волокна. Богатырев, Ротшейн** (Toxické vlastnosti odpadových vôd z výroby umelých vlákien viskózovým spôsobom. Bogatyrev O., Rothschein J.), Voda, 1957, 36, № 4, 100—103 (словацк.; рез. русск., нем., англ.)

Исследованы токсич. свойства H_2S, CS_3, Zn (находящихся в СВ) в отношении некоторых водорослей (I) (*Cyanophyta, Merismopedia glauca, Oscillatoria, Chlamydomonas, Cryptomonas, Stephanodiscus, Asterionella formosa, Microcystis*), рыб (II) (*Alburnus alburnus, Alburnoides bipunctatus*) и сапрофитных бактерий (III). Предельно допустимые конц-ии (в *мг/л*): H_2S для I 10, для II 1; CS2 для I 100, для II 15; Zn для I 3, для II 4, для III 50 (H_2S и CS_2 для III в конц-иях, практически имеющих место в СВ, нетоксичны). Не отмечено повышения или понижения токсич. свойств при одновременном присутствии Zn с H_2S или CS_2. Для снижения токсичности СВ при их сбросе рекомендуется снижение отходов пр-ва и улучшение регенерации прядильных ванн. Т. Бржевская

36658. **Применение медного купороса для борьбы с водорослями. Мони** (Algae control with copper sulfate. Monie W. D.), Water and Sewage Works, 1957, 104, Refer and Data Number, 198—203 (англ.)
См. РЖХим, 1957, 77893.

36659. **Значение химических анализов при проектировании установок для подготовки воды. Носек, Ринд** (Význam chemických rozborů při navrhování úpravy vody. Nosek Jaromír, Rind Otto), Textil (Ceskosl.), 1957, 12, № 10, 383—384 (чешск.)

36660. **Полностью автоматизированная фильтровальная станция в Онеонте (США). Риддик** (One operator, seven push buttons start-stop plant in one minute. Riddick Thomas M.), Water Works Engng, 1957, 110, № 9, 911—912 (англ.)

Описана автоматизация работы станции, позволившая увеличить ее производительность с проектной величины 17 000 до 25 000 $м^3$/*сутки* (без ухудшения качества воды). Все магистральные задвижки ежедневного пользования имеют электромоторный привод. Реагенты — $Al_2(SO_4)_3$, порошкообразный кальцит и Cl_2 дозируются в смеси, пропорционально расходу обрабатываемой воды после брызгального аэратора в голове сооружений. Смеситель для перемешивания воздухом оборудован фильтросами и рассчитан на 2-минутное пребывание воды. Камера р-ции снабжена флокуляторами с продольной осью; ~ 20% воды со сформировавшимися хлопьями возвращаются (путем перекачки эрлифтом) в начало камеры в качестве затравки. Отстоенная вода проходит через 6 скорых фильтров, после которых стабилизуется известью (во избежание коррозии) и повторно хлорируется. Управление станции сосредоточено на одном пульте. Пуск и остановка станции могут быть осуществлены в течение 1 мин. одним оператором. О. Ленчевский

36661. **Восстановление и сохранение пропускной способности трубопровода. Мани, Скейлс** (How to maintain pipe line coefficient «C». Monie Wm. D., Scales H. B.), Water and Sewage Works, 1957, 104, № 10, 440—447 (англ.)

Приведены результаты испытаний по защите внутренней поверхности стального трубопровода от коррозии и отложений после его механич. очистки скребками. Очистка увеличила пропускную способность трубопровода, подняв коэф. *C* с 56 до 120. Хим. обработка воды производилась гексаметафосфатом натрия (I) и Calgon T Glass. (II). Последний является препаратом на основе Zn и обладает способностью быстро покрывать металлич. поверхности защитным слоем. Начальная доза реагентов составляла (в *мг/л*): I 7; II 6. Спустя 2 недели подача II прекратилась, а доза I увеличилась до 9 *мг/л*. Такой режим обработки сохранялся 2 недели, после чего доза I была снижена до 5,5 *мг/л*. В результате указанной обработки воды трубопровод сохраняет коэф. $C = 120$ уже в течение 26 месяцев. Во избежание коррозии труб под действием I в воде должно содержаться $\geqslant$ 0,25 *мг* кальция на 1 *мг* I. В противном случае необходима добавка извести. Л. Фальковская

36662. **Влияние синтетических детергентов на подготовку воды и на очистку сточных вод. МакКинни** (Syndets and waste disposal. McKinney Ross E.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 6, 654—666 (англ.)
Обзор. Библ. 41 назв.

36663. **Исследование синтетических детергентов применительно к вопросам водоснабжения и очистки сточных вод. Кофлин** (Detergent research related to water and sewage treatment. Coughlin F. J.), J. New England Water Works Assoc., 1956, 70, № 3, 298—310 (англ.)
См. РЖХим, 1957, 16480.

36664. **Микропроцеживание воды и сточных вод по данным двенадцатилетнего опыта. Баучер** (Microstraining for water and sewage after twelve years' experience. Boucher P. L.), Municip. Utilities Mag., 1957, 95, № 7, 59—60, 62, 64, 66, 68, 70. Discuss., 78; № 8, 22—24, 47—50 (англ.)

Микропроцеживание применяется для осветления воды (ОВ) перед скорыми фильтрами; для предвари-

тельного ОВ перед медленными фильтрами; как самостоятельный метод ОВ взамен песчаных фильтров; для завершающего ОВ после обработки обычными методами; для ОВ в системах промышленного водоснабжения; для окончательного осветления СВ после биохим. очистки. Фильтроткань, сотканная из тончайших нитей нержавеющей стали, выпускается с размерами отверстий 65, 35 и 23 μ; потеря напора в ней не превышает 150 *мм* вод. ст. Расход воды на промывку 1—5% от полной производительности, срок службы до 10 лет. Микропроцеживатели выпускаются 4 стандартных размеров с диам. 750—3000 *мм* и длиной 600—3000 *мм* с производительностью до 47 000 *м³/сутки.* О. Ленчевский

Приведены примеры применения на различных станциях, в частности в Лондоне. Предварительное микропроцеживание позволяет увеличить на 70—100% производительность песчаных водопроводных фильтров. При доочистке СВ конц-ия грубодисперсных примесей снижается с 10—20 до 5—11 *мг/л*; БПК$_5$ с 26—32 до 15—25,5 *мг/л*. В. Разнощик

36665. Исследования по применению контактной коагуляции для осветления воды. Глиницкий, Роман, Закшевский (Badania nad zastosowaniem koagulacji powierzchniowej do oczyszczánia wody. Glinicki Zdzisław, Roman Marek, Zakrzewski Junusz), Zesz. nauk. Politechn. warsz., 1957, № 31, 69—104 (польск.; рез. русск., англ.)

Вода, содержащая 0,6—1,1 *мг/л* Fe^{2+}, при цветности 40—50 *мг/л* (по Pt-шкале) и прозрачности $\geqslant 50$ *см* коагулировалась 3,2—15,2 *мг/л* безводн. $Al_2(SO_4)_3$, аэрировалась и осветлялась на контактном осветлителе диам. 1,25 *м* с загрузкой гравия (5—15 *мм*; слой 1,7 *м*) и песка (0,6—1,3 *мм*; слой 0,8 *м*). Фильтрование проводилось снизу вверх со скоростью 5 *м/час.* При работе без коагулятора происходило снижение конц-ии Fe на > 90%, цветности на 35%. Потеря напора спустя 155 час. после промывки 56 *см* вод. ст. При коагулировании дозой 15 *мг/л* $Al_2(SO_4)_3$ (оптимальная доза, установленная пробным коагулированием, 60 *мг/л*) после 140 час. работы конц-ия Fe составляла 0,18 *мг/л*, цветность 15 *мг/л*; потеря напора 75 *см* вод. ст. Отмечаются трудности удаления задержанных загрязнений при работе без коагуляции. Наибольшей грязеемкостью обладают нижние слои гравия. Песчаный слой задерживал только тонкие фракции, а также осадок, выносимый из слоев гравия. Промывка велась с интенсивностью ~ 11 *л/сек·м²* в течение 15 мин. О. Ленчевский

36666. Применение бентонитовой глины при коагулировании воды. Луис (Bentonite clay as a coagulant aid. Louis Leo), Water and Sewage Works, 1957, **104**, Refer. and Data Number, 83—86 (англ.)
См. РЖХим, 1957, 72375.

36667. Хлораторы. Лангуэрти (Chlorine feeders. Langworthy V. W.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, Refer. and Data Number, 205, 207, 209—211 (англ.)

36668. Удаление радиоактивности путем совместного Н — ОН-ионирования. Суоп (Mixed bed ion exchange for the removal of radioactivity. Swope H. Gladys), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, **49**, № 8, 1085—1102 (англ.)

Приведены результаты опытов по удалению радиоактивных изотопов (смесь продуктов деления) из водопроводной воды путем совместного Н — ОН-ионирования. Лучший эффект получен при подкислении воды HNO_3 до pH $\sim 2,5$. В результате увеличения анионного состава воды при подкислении оптимальное соотношение анионита и катионита берется равным 3 : 1. Скорость фильтрования $\leqslant 270$ *л/мин* на 1 *м³* ионитов. Обменная емкость ионитов является функцией солесодержания воды. Отработанные иониты не регенерируются, а обезвреживаются одним из известных способов (захоронение, сжигание, сброс в океан). О. Мартынова

36669. Применение кремнефтористоводородной кислоты для фторидирования воды. Мегиннис (Hydrofluosilicic acid for water fluoridation. Meginnis C. E.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, Refer. and Data Number, 235—237 (англ.)
См. РЖХим, 1957, 42035.

36670. Удаление из воды железа и марганца. Аплбаум (Iron and manganese removal. Applebaum S. B.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, Refer. and Data Number, 225—229 (англ.)
См. РЖХим, 1957, 72381.

36671. Достижения в области обессоливания соленых вод. Дженкинс (Developments in saline water conversion. Jenkins David S.), J. Amer. Water Works, Assoc., 1957, **49**, № 8, 1007—1018. Discuss., 1018—1019 (англ.)

В 1952 г. в США принят закон о стимулировании исследований в области изыскания и усовершенствования методов обессоливания и опреснения соленых вод. В настоящее время промышленное значение могут иметь: дистилляция топливная и солнечная, электроионирование и вымораживание. Описана конструкция парокомпрессионного дистиллятора с коэф. теплопередачи до 5500 *ккал/час·м²·град.* (вместо 800 в современных установках). Обессоливаемая вода, пройдя теплообменник, поступает во внутреннюю полость вращающегося чечевицеобразного ротора, где под действием центробежной силы растекается по поверхности тонким слоем; часть воды испаряется, а рассол собирается на периферии, откуда отводится через теплообменник; водяной пар отсасывается компрессором, нагревается за счет работы сжатия и, поступая в кожух, окружающий ротор, конденсируется на наружной поверхности, отдавая через стенку ротора скрытую теплоту конденсации пленке испаряемой воды на внутренней поверхности; конденсат непрерывно отводится из нижней части кожуха. Так как аппарат работает при 55—70°, то накипеобразование сведено до минимума. Максим. производительность 4 *м³/час.* Разработана многоступенчатая дистилляционная установка, состоящая из 10—15 вертикальных, длиннотрубных испарителей низкого давления, утилизирующих отработанный пар турбин электростанций. Разрабатываются схемы энергоопреснительных станций на ядерном горючем. Для высокопроизводительной работы топливных дистилляторов необходимо полное исключение накипеобразования, что пока не достигнуто. В гелиоопреснителях съём пресной воды доведен до 4—8 *л/м²* в сутки. Возможность электроионитного опреснения солоноватых вод вполне доказана, морских — в настоящее время неэкономична. О. Ленчевский

36672. Исследование процесса осаждения частиц гипса, прибавляемого к воде для ускорения кристаллизации с целью предотвращения образования накипи. Окамото, Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, **11**, № 1, 5—7 (японск.)

36673. Известь и её гашение. Лордли (Lime and lime slaking. Lordley H. E.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, Refer. and Data Number, 72—75 (англ.)
См. РЖХим, 1958, 5091

36674. Современное применение ионного обмена. Сард (Modern applications fo ion exchange. Sard B. A.), J. Instn Public Health Engrs, 1956, **55**, № 3, 132—143. Discuss., 143—150 (англ.)
См. РЖХим, 1957, 58336.

36675. Качество воды для котлов высокого давления. Войлс, Фисс (Water conditions for high pressure boilers. Voyles D. E., Fiss E. C.), Corrosion, 1957, **13**, № 9, 57—58 (англ.)

Описан опыт эксплуатации ряда котлов с давл. 95—130 *ати* и т-рой пара 537° при питании их дистиллятом или химически обессоленной водой. Солесодержание добавочной воды < 1 *мг/л*, кремнесодержание < 0,1 *мг/л*. Питательная вода испарителей подкисляется H_3PO_4 и деаэрируется (конц-ия O_2 < 0,01 *мг/л*, $CO_{2общ.}$ ~ 0,5 *мг/л*). Конденсат турбин содержит ~0,01 *мг/л* O_2, питательная вода после термич. деаэраторов < 0,007 *мг/л*. Конц-ия Cu и Fe во всех видах воды < 0,01 *мг/л* (каждого) в связи с непрерывным вводом гидразина. Конц-ия NH_3 в конденсате 0,1—0,2, в дистилляте < 0,1 *мг/л*. Конц-ия N_2H_4 в котловой воде 0,01—0,05 *мг/л*. Электропроводность конденсата, дистиллята, питательной воды и перегретого пара составляет 1,0—2,0 μ*ом*$^{-1}$ (0,5—1,0 *мг/л* по NaCl), котловой воды 2—10 μ*ом*$^{-1}$ (1—5 *мг/л*). pH дистиллята испарителей 6,0—7,0, остальных вод 8,5—9,0. Конц-ия SiO_2 в котловой воде ⩽ 3,0 *мг/л* при давл. 95 *ати* и < 1 *мг/л* при давл. 130 *ати* (продувка ~ 0,5%). На двух котлах имели место повреждения труб из-за попадания O_2 при простоях и сниженных нагрузках. Отмечается, что котел, как правило, нужно подвергать хим. очистке через каждые 5 лет. Турбины находятся в хорошем состоянии; на лопатках имеется небольшой налет SiO_2 и Fe_3O_4. Опыт показал возможность надежной эксплуатации оборудования при исключительно низком солесодержании питательной и котловой воды.

А. Мамет

36676. **Исследование конденсата пара. Махер** (Kondenswasseruntersuchungen. Macher Lorand), Alkohol-Ind., 1957, **70**, № 16, 378—380 (нем.)

Приведены указания по оценке водн. режима паровых котлов на основе данных анализа конденсата пара. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 5101.

М. Лапшин

36677. **Влияние объемного паросодержания на коэффициент выноса. Стырикович М. А., Бартоломей Г. Г., Колокольцев В. А.**, Теплоэнергетика, 1957, № 10, 9—12

Экспериментально установлено, что с изменением конц-ии солей в котловой воде изменяется как коэф. выноса, так и объемное паросодержание водяного объема. Коэф. выноса более полно определяется не солесодержанием котловой воды, а ее объемным паросодержанием. При данной приведенной скорости пара и заданной высоте парового пространства коэф. выноса тем выше, чем больше среднее объемное паросодержание барботируемого водяного объема. О. Мартынова

36678. **Обессоливание воды с применением различных ионитов и схем обессоливания. Башлар** (Évolution d'une fuite ionique à travers différents échangeurs d'ions et moyens à mettre en oeuvre pour la combattre. Bachelart A.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 3, 198—205 (франц.; рез. англ., исп.)

Описаны схемы ионитных установок. Во многих случаях необходимая степень обессоливания не может быть достигнута дистилляцией или одноступенчатым Н—ОН-ионированием. Глубокое обессоливание осуществляется по 2 схемам: 1) одноступенчатое раздельное Н—ОН-ионирование с последовательно включенным фильтром совместного Н—ОН-ионирования; 2) двухступенчатое раздельное Н—ОН-ионирование. Увеличение числа ступеней Н—ОН-ионирования >2 нецелесообразно. Качество обессоленной воды, полученной по обеим схемам, примерно одинаковое и характеризуется следующими средними показателями: удельн. сопротивление до 20 млн. *ом*, сухой остаток от нуля до нескольких *мг/л*, SiO_2 0,001—0,2 *мг/л* в зависимости от константы ионизации анионита. Рассматриваются факторы, на основании которых может быть сделан выбор между двумя рекомендованными схемами.

А. Смирнов

36679. **Опыт эксплуатации установок водоподготовки, работающих по схеме: горячее известкование — Na-катионирование. Уэрт** (A survey of operating hot lime-zeolite plants. Wirth L. F., Jr), Combustion, **1957**, **28**, № 10, 55—58 (англ.)

Приведены сведения по 54 установкам, введенным в эксплуатацию с 1950 г., с производительностью (в *м³/час*): 2 > 456; 4 228—456; 28 45,6—288; 20 < 45,6. Котлы давления (в *ати*): на 10 установках < 17,5; на 9 17,5—28; на 32 28—63; на 3 63—95. Состояние котлов в 42 случаях хорошее, в 2 — плохое, в 10 — удовлетворительное. Катионитные фильтры рекомендуется промывать полностью осветленной водой (фильтрованной или катионированной). Для обеспечения жесткости фильтрата ⩽ 0,01 *мг-экв/л* при солесодержании исходной воды 200—500 *мг/л* требуется соответственно 96—240 *кг* NaCl на 1 *м³* катионита; при 800—2000 *мг/л* тот же расход NaCl дает остаточную жесткость 0,1 *мг-экв/л*. Затягивание отмывки регенерированного катионита и повышенная жесткость фильтрата указывают на загрязнение подстилочных слоев шламом. Т-ра обрабатываемой воды 100—143°. В большинстве случаев срок службы катионита удовлетворителен и не зависит от т-ры (в данном интервале). На нескольких установках катионит потребовалось сменить менее чем через 1 год. Катионит разрушается при наличии в воде окислителей (~2,5 *мг/л* Cl, 0,5 *мг/л* O_2). В отсутствие окислителей катионит успешно работал несколько месяцев при 232°. При конц-ии O_2 в катионируемой воде ⩾ 0,1 *мг/л* необходимо сульфитирование. Дегазацию воды следует осуществлять в самом водоумягчителе или в спец. деаэраторе. А. Мамет

36680. **Подготовка воды для нужд целлюлозно-бумажной промышленности. Нил** (Upflow coagulation for process waters in the pulp and paper industry. Kneale John S.), Tappi, 1956, **39**, № 11, A28, A30, A32, A34, A40, A42 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 69605.

36681. **Новое средство для подавления развития микроорганизмов. Коннолли** (A new slime control agent. Connolly William J.), Paper Trade J., 1957, **141**, № 31, 46—47 (англ.)

Описан успешный опыт применения на бумажных ф-ках нового препарата ТВТО для подавления развития микроорганизмов в оборотных водах. Препарат хорошо адсорбируется бумагой, предохраняя ее от плесени. Препарат представляет собой *бис*-(три-*н*-бутил)-станнаноксид. Дозы его, полностью предотвращающие развитие микроорганизмов (в *мг/л*): *Aerobacter aerogenes* 1,0; *Bacillus mycoides* 0,1; *B. subtilis* 1,0; *Xanthomonas vesicatoria* 1,0; *Aspergillus niger* 0,3; *Penicillium expansum* 0,05; *Alternaria oleraceae* 0,1.

М. Лапшин

36682. **Вспенивание искусственных бытовых сточных вод. Манро, Ятабэ** (Frothing of synthetic sewages. Munro L. A., Yatabe M.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, **29**, № 8, 883—893 (англ.)

Приведены результаты лабор. опытов по влиянию на вспенивание при аэрировании (А) искусственно приготовленных бытовых СВ (декстроза, крахмал, пептон; БПК 158—1696 *мг/л*), наличия лаурилсульфата натрия, алкиларилсульфокислот, мыла, жиров и смеси этих в-в. Эффект вспенивания определялся высотой столба пены. СВ, содержавшие мыла или эмульгированные жиры, в начальный момент А не вспенивались. Пена образовывалась лишь в последующий период А. Максимум вспенивания СВ, содержавших жиры, наступал на 7 сутки; СВ, содержавших мыло, через 24 часа. Синтетич. детергенты вызывали вспенивание уже в начальный момент А. По истечении 2—4 час. вспенивание уменьшалось. При последующем длительном А (10 суток) образовывался постоянный стой-

кий слой пены. Устойчивость пены возрастала при увеличении в СВ нежировых грубодисперсных примесей и продуктов аэробного разложения. Вспенивание под действием последних подавляется в присутствии эмульгированных жиров и мыл (Ca и Mg).

С. Конобеев

36683. Влияние синтетических детергентов на биохимическую очистку бытовых сточных вод. Барден, Айзак (The effect of synthetic detergents on the biological stabilization of sewage. Barden Laing, Isaac Peter Charles Gerald), Proc. Instn Civil Engrs, 1957, **6**, March, 371—395. Discuss., 396—405 (англ.)

На лабор. биофильтрах (Б) проведены опыты, имевшие целью выяснить степень устойчивости различных синтетич. детергентов (СД) к биохим. распаду. Определение токсичности СД проводилось в приборе Варбурга. Установлено, что нарушение нормального процесса на Б при обработке бытовых СВ, содержащих СД, является в большей мере следствием перегрузки Б углеродсодержащими примесями, чем следствием токсичности СД. Основным условием нормальной работы Б является соблюдение нагрузки ниже критич. Предельная конц-ия СД в бытовых СВ, не нарушающая нормальную работу Б (включая и процесс нитрификации), 20 *мг/л* (для всех СД, применяемых в Англии). В процессе работы наблюдается акклиматизация флоры и фауны Б к повышенным конц-иям СД. Аэротенки менее приспособлены к акклиматизации, так как активный ил обладает очень высокой адсорбционной способностью к СД, что может привести к его гибели.

С. Конобеев

36684. Очистка бытовых сточных вод в прудах. Таун, Дейвис (Sewage treatment by raw sewage stabilization ponds. Towne W. W., Davis W. H.), J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1957, **83**, № 4, 1337-1—1337-17 (англ.)

На основании изучения работы существующих прудов установлена целесообразность их использования для полной очистки бытовых СВ небольших городов и поселков. Толщина слоя воды, поглощающего 99% солнечного света, составляет 0,05—0,7 *м*. Продукция O_2 за счет фотосинтеза быстро уменьшается с увеличением глубины и на глубине 60 *см* становится меньше его потребления. В солнечные дни конц-ия O_2 в воде может достигать полного насыщения и даже превосходить его в несколько раз. В пасмурные дни и в ночное время она снижается до 0. Для восстановления кислородного режима прудов в весенний период не рекомендуется давать нагрузки > 34—40 *г* БПК на 1 $м^2$ в сутки. Для полной минерализации органич. примесей необходимо поддерживать их в дисперсном состоянии. Оптимальная глубина прудов лежит в пределах 0,70—1,5 *м*.

С. Конобеев

36685. Контактные аэрационные станции очистки бытовых сточных вод в штате Нью-Джерси. Уилфорд, Конлон (Contact aeration sewage treatment plants in Naw Jersey. Wilford John, Conlon Thomag P.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, **29**, № 8, 845—855 (англ.)

Обследована работа ряда станций, обслуживающих небольшие населенные пункты. Станции имеют контактные аэраторы (КА), в которых размещены вертикальные асбоцементные панели толщиной 0,6 *см*, расположенные на расстоянии 3,8 *см* друг от друга и погруженные на глубину ~ 2,4 *м*. Панели установлены так, чтобы СВ могла последовательно, меняя направление, обтекать их сверху и снизу. Типовая схема такой станции включает первичный отстойник на 2,5 часа, КА 1-й ступени, промежуточный отстойник, КА 2-й ступени и вторичный отстойник с хлоратором. Общее время пребывания СВ на станции 8 час. Воздух подается через пористые трубы (диам. 100 *мк*) из расчета миним. расход 11,4 $м^3$ на 1 $м^3$ бытовой СВ. СВ, поступающие на станцию, имеют $БПК_5$ (среднее) 251 *мг/л*. Эффект снижения БПК за счет работы всей станции в среднем 83%. Эффект снижения $БПК_5$ КА в среднем 64%. Проектная расчетная нагрузка на КА определяется площадью панелей. Теоретически она определена равной 25 *г* $БПК_5$ на 1 $м^2$ поверхности в сутки. Анализ работы сооружений показал, что это значение занижено и сооружения могут работать при нагрузках 78—90 *г* $БПК_5$ на 1 $м^2$ в сутки.

С. Конобеев

36686. Эксплуатация фильтросов. Ро (Air diffuser mainternance. Roe Frank C.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, Refer. and Data Number, 281—283, 285—287, 289 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 1865.

36687. Хлорирование сточных вод. Лангуэрти (Sewage chlorination. Langworthy V. W.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, Refer. and Data Number, 291—293 (англ.)

36688. Меры против образования сероводорода в канализационных трубах. Помрой (Control of hydrogen sulfide in sewers. Pomeroy Richard D.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, Refer. and Data Number, 249—250; 253—254 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 27869.

36689. Проблема повторного использования воды по схеме: сброс сточных вод в почву — забор инфильтрационных вод. Ки (The recharge of ground water-problems and dangers. Key A.), J. Sci. Food and Agric., 1957, **8**, № 11, 605—610 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 52097.

36690. Значение воды и очистка сточных вод на предприятиях тяжелой промышленности. Дирикс (Die Bedeutung des Wassers und der Abwasserreinigung in der Großindustrie. Dierichs Alfred), Bergakademie, 1956, **8**, № 7, 319—325 (нем.)

Краткая характеристика примесей, сбрасываемых со СВ разных произ-в. Сопоставлена эффективность извлечения фенолов методами экстракции и сорбции.

Н. Ваксберг

36691. Влияние сточных вод от обработки металлов на очистку бытовых сточных вод. Петтет (Effect of metal finishing wastes on sewage purification. Pettet A. E. J.), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, **33**, 36—63. Discuss., 64—73 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 61375.

36692. Ближайшие проблемы сточных вод. Уотсон (Waste treatment in the atomic age. Watson Kenneth S.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, **29**, № 8, 901—906 (англ.)

Рассмотрены перспективные направления обработки промышленных СВ. Основное внимание уделяется удалению радиоактивных примесей. Для последней цели наибольший интерес представляют методы, связанные с рекуперацией некоторых изотопов из р-ров, с их концентрированием и захоронением.

О. Мартынова

36693. Удаление радиоактивных примесей методами осаждения и ионного обмена. Сидхаус (Effluent treatment. Precipitationion exchange methods. Seedhouse K. G.), Nuclear Engng, 1957, **2**, № 19, 413—417 (англ.; рез. франц., нем., исп.)

Приведены результаты лабор. и полупроизводственных опытов, выполненных на искусственно приготовленной СВ. Обработка Na_3PO_4 (80 *мг/л* PO_4^{3-}) и $FeCl_3$ (40 *мг/л* Fe^{3+}) при pH ~ 11,5 снижает на 93,8—96% β,γ-активность смеси продуктов деления. Остаточная активность обусловлена: на 45% наличием катионов; на 7% — анионов; на 44% — радиоколлоидов; на 4% — неэлектролитов. Применение взамен фосфатов по

лиэлектролитов (40 *мг/л* Fe^{3+}, 10 *мг/л* полиэлектролита) дает тот же эффект при pH 7—8. В качестве полиэлектролитов использовались Aerofloc 548, Aerofloc 552, S 3000, RD 4053, RD 4054, RD 4055. Дальнейшее снижение активности осуществлялось путем ионного обмена. В качестве ионирующего материала наиболее пригодным (из числа дешевых природных) оказался вермикулит (обменная емкость ~90—100 *мг-экв* на 100 *г*). При потере напора 750 *мм* в колонке высотой 300—600 *мм* скорость фильтрования 4,9 *м/час* (при pH 11 в присутствии 100 *мг/л* NaOH она снижается в ~3 раза). При фильтровании в колонках диам. 1,5 *м* с высотой слоя вермикулита 450 *мм* на каждую колонку может быть дана нагрузка до 4,1 $м^3$ в час (фактор очистки 600—1000). Увеличение высоты слоя вермикулита не повышает значения фактора очистки. Общий эффект состоит в снижении конц-ии (в %): Zr и Sr > 97, Ru 98, Cs > 98, Ce ~ 99,9. В присутствии синтетич. детергентов и калгона общий эффект очистки изменяется мало. Калгон резко снижает удаление радиоизотопов путем осаждения (до 14%). М. Лапшин

36694. **Удаление радиоактивных отходов. Либерман** (Getting rid of radioactive wastes. Lieberman Joseph A.), Nat. Safety News, 1957, **75**, № 5, 36—37, 141—146 (англ.)

Приведены основные характеристики газообразных, твердых и жидких отходов, содержащих радиоактивные в-ва. Кратко указаны методы их переработки и удаления. В. Левин

36695. **Концентрирование продуктов распада. Хатч, Риган** (Zagęszczanie produktów rozszczepienia. Hatch L. P., Regan W. H., Jr), Nukleonika, 1957, 2, № 1, 73—80; Nucleonics, 1956, **13**, № 12 (польск.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 52116.

36696. **Обработка промывных вод в низконапорных циклонах. Белюгу, Уяхия** (Behandlung des Waschwassers in Niederdruck-Zyklonen. Belugou Paul, Ouyahia M. Ait), Schlägel und Fisen, 1957, № 1, 11—19 (нем.)

На многих углеобогатительных ф-ках, работающих по способу мокрого обогащения, разность высот между аппаратами верхнего и нижнего ярусов составляет ~30 *м*, что приводит к значительным затратам энергии на перекачивание больших объемов осветленной в аппаратах нижнего яруса промывной воды на верхний ярус. Рекомендуется производить частичное осветление промывных вод и их возвращение на верхний ярус на промежуточных площадках между аппаратами верхнего и нижнего ярусов. При этом могут быть использованы низконапорные циклоны (НЦ), для работы которых достаточно давл. 0,5 *м* вод. ст. Для целей одновременной классификации два НЦ устанавливают последовательно друг за другом, причем в 1-м НЦ происходит отделение крупных угольных частиц, содержащихся в промывной воде, во 2-м — сгущение оставшейся суспензии угольной мелочи (таким путем из промывных вод могут быть отделены угольные частицы диаметром до 0,5 *мм*). Раздельная флотация полученных таким образом двух фракций угольной мелочи, позволяет значительно повысить эффективность процесса флотации. Приведена схема конструкции НЦ. Проверка предложенного способа в лабор. масштабах на НЦ диам. 200, 350, 400 и 500 *мм* дала удовлетворительные результаты. При работе НЦ диам. 350 *мм* как осветлителя производительность его составляла 50 $м^3$/*час*. При работе НЦ диам. 500 *мм* как классификатора производительность его составляла 100 $м^3$/*час*. В. Реутский

36697. **Удаление сточных вод газовых заводов. Сагар** (The disposal of liquor from producer gas plants. Sagar K. J.), Monthly Bull. Brit. Coal Utilis. Res. Assoc., 1957, **21**, № 8, 321—335 (англ.)

Приведены данные о среднем составе СВ, о возможности сброса их в водотоки, водоемы и в канализацию, о выборе методов их очистки перед сбросом и о стоимости такой очистки. Указаны законодательные акты, регулирующие сброс СВ. Библ. 123 назв. М. Лапшин

36698. **Методы очистки сточных вод коксохимических заводов Западной Германии. Козырев В. П.,** Сообщ. Гос. союзн. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1957, вып. 19, 111—115.

Обзор. Ц. Р.

36699. **Очистка фенольных сточных вод коксохимических заводов. Григорук Н. О.,** Сообщ. Гос. союзн. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1957, вып. 19, 76—92

Приведены показатели работы 18 паровых обесфеноливающих установок, снижающих конц-ию фенолов на 51—90% (в среднем 73%). Даны типовые схемы очистки СВ, разработанные в 1948 г., и новые с применением бактериологич. метода обесфеноливания (при помощи фенолразрушающих бактерий). Ц. Роговская

36700. **Некоторые вопросы улучшения работы обесфеноливающих установок. Стеценко Е. Я.,** Сообщ. Гос. союзн. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1957, вып. 19, 9—18

Большинство обесфеноливающих установок коксохим. з-дов, работающих по паровому способу, извлекает из надсмольной воды низкий процент фенолов, расходуя при этом большое кол-во щелочи. Неудовлетворительная работа объясняется недостатками существующих аммиачно-известковых колонок, взамен которых рекомендуется новая конструкция. Для повышения степени улавливания фенола из пара в скруббере необходимо увеличить время контакта пара со щелочью путем увеличения высоты насадки. Для уменьшения коррозии насадки и корпуса скруббера рекомендуется снизить конц-ию агрессивных летучих компонентов в воде, поступающей на скруббер. Ц. Роговская

36701. **Опыт работы парорециркуляционных обесфеноливающих установок и перспективы их дальнейшего усовершенствования. Гринберг А. М.,** Сообщ. Гос. союзн. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1957, вып. 19, 63—75

Отмечаются факторы, отрицательно влияющие на работу установок: недостаточная эффективность работы оросительных устройств; несистематич. орошение свежей щелочью; недостаточная плотность орошения циркулирующими фенолятами и их пониженная т-ра; пониженная т-ра воды, поступающей на скруббер; недостаточная эффективность работы испарительной части аммиачной колонны; отсутствие контрольно-измерительной аппаратуры и др. Для увеличения степени извлечения фенолов из пара рекомендуется ввести третью промежуточную ступень, орошаемую фенолятами, в которых связано 20—30% щелочи. Ц. Роговская

36702. **Опыт работы обесфеноливающей установки Запорожского коксохимического завода. Попов К. П.,** Сообщ. Гос. союзн. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1957, вып. 19, 19—32

Приведены данные о работе установки (паровой метод) с 1951 по 1956 гг. Конц-ия фенолов (Ф) в очищ. СВ снижена с 0,76 до 0,30—0,48 *г/л*; расход щелочи (на 1 *т* Ф) — с 1,11 до 0,77 *т*; расход пара (на 1 *т* Ф) — с 25 до 16 *т*. Достигнутая степень обесфеноливания СВ недостаточна и они нуждаются в биохим. доочистке. М. Лапшин

36703. **Опыт эксплуатации обесфеноливающей установки на Ясиновском коксохимическом заводе. Файнгольд С. Г.,** Сообщ. Гос. союзн. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1957, вып. 19, 33—42

Для улучшения работы обесфеноливающей установки рекомендуется: 1) исключить рециркуляцию фенолятов, так как она приводит к засорению их балластными солями и не дает эффекта снижения конц-ии свободной щелочи; 2) подавать на скруббер только свежую щелочь, смачивая ею оба яруса насадки; 3) поддерживать конц-ию свежей щелочи в пределах 6—8%; 4) для улучшения контакта пара со щелочью заменить коксовую насадку спиральной металлической. Ц. Роговская

36704. Опыт эксплуатации обесфеноливающей установки на Рутченковском коксохимическом заводе. Сенюта В. Н., Сообщ. Гос. союзн. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1957, вып. 19, 52—54

Для обесфеноливания надсмольной воды установлен скруббер (I) диам. 4 *м*, высотой 30 *м*. Нижняя часть I заполнена коксом размером 40—60 *мм*. I работает с нагрузкой 15—20 $м^3$ надсмольной воды в час. Конц-ия фенола в воде, поступающей на **I**, 1,6 *г/л*, в отходящей 0,28 *г/л*. Расход циркулирующего пара ~50 000 $м^3$/*час*. Давление внизу I 80—100 *мм* рт. ст. Расход циркулирующих фенолятов 55 $м^3$/*час*, т-ра 108—112°. Р-р свежей щелочи (конц-ия 9—10%) подается на верхнюю секцию коксовой насадки через каждые 15 мин. в течение 13 сек. при производительности насоса 7—8 $м^3$/*час*. Готовые феноляты имеют уд. в. 1,16—1,18; конц-ия фенолов 16—18% (весовых), свободной щелочи 4—8%. Ц. Роговская

36705. Опыт эксплуатации обесфеноливающей установки на Кемеровском коксохимическом заводе. Белгородский М. Л., Сообщ. Гос. союзн. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1957, вып. 19, 55—60

Установка построена по типовому проекту Гипрококса производительностью 34,5 $м^3$/*час*. При нагрузке 18 $м^3$/*час* коэф. извлечения фенолов (Ф) 0,8. Конц-ия Ф в поступающей воде 2,22 *г/л*, в отходящей 0,44 *г/л*. Для повышения коэф. извлечения Ф рекомендуется: 1) перенести орошающее устройство для фенолятов на 2-й ярус коксовой насадки; 2) увеличить высоту коксовой насадки 1-го и 2-го ярусов; 3) выдавать феноляты из нижнего слоя жидкости в подскрубберном резервуаре. Ц. Роговская

36706. Опыт эксплуатации обесфеноливающей установки. Дариенко В. И., Сообщ. Гос. союзн. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1957, вып. 19, 61—62

Схема работы обесфеноливающей установки (паровой способ) изменена. Вода из испарительной части колонны направляется в смесительную часть аммиачной колонны, перетекает в приколонок для дополнительной отдувки летучего NH_3, после чего насосом подается на скруббер. Режим работы установки характеризуется следующими показателями: расход СВ ($м^3$/*час*) 16—24; конц-ия фенолов (в *г/л*): в исходной СВ 1,5—1,7, в обесфеноленной СВ 0,20—0,34, в фенолятах 15,3—16,0; конц-ия щелочи (в %): поступающей на установку 7,8—8,7, в фенолятах 3,5—7,5; т-ра воды, поступающей на скруббер 99°, отходящей 102°, т-ра фенолятов 109°. Ц. Роговская

36707. Работа установки для биохимического обесфеноливания сточных вод смолоперегонного цеха микробным методом. Приставко Ф. И., Целыковская Н. К., Сообщ. Гос. союзн. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1957, вып. 19, 93—101

Обесфеноливание производится под действием спец. культур фенолразрушающих бактерий в аэробных условиях. Работа установки характеризуется следующими показателями (соответственно воды, поступающей на обесфеноливание, и обесфеноленной воды): конц-ия фенолов (*мг/л*) 172—3573 и 0,9—16,1; окисляемость (*мг/л* O_2) 528—9280 и 75—672; конц-ия $NH_{3общ.}$ (*мг/л*) 68—999 и 51—607; pH 7,9—9,6 и 7,6—8,0. Бесперебойная работа установки может идти при хорошем отделении масел, полном усреднении СВ и конц-ии фенолов $\leqslant$2000 *мг/л*. М. Лапшин

36708. Гигиеническая оценка эффективности работы биохимических установок по обесфеноливанию сточных вод с применением комплекса фенолразрушающих микробов. Квитницкая Н. Н., Локшина С. С., Костовецкий Я. И., Сообщ. Гос. союзн. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1957, вып. 19, 102—110

В результате обследования двух установок авторы пришли к выводам: 1) установки достаточно эффективны в отношении снижения конц-ии фенолов, однако для возможности выпуска СВ в открытые водоемы необходимо улучшить и другие показатели ($БПК_5$, окисляемость, конц-ия грубодисперсных примесей); 2) технологич. схема очистки СВ, состав и конструкция сооружений требуют усовершенствования. Ц. Роговская

36709. Водоснабжение и удаление сточных вод на нефтеперерабатывающем заводе в Делавэре (США). Юл (Water supply. Waste disposal. Uhl William C.), Petrol. Process., 1957, **12**, № 7, 134—137; 138—141 (англ.)

Описана схема водоснабжения. Принята раздельная обработка СВ и максим. использование оборотных вод. Нефть отделяется от воды в системе сепараторов. Конц-ия ее в СВ, спускаемых в р. Делавэр, < 5 *мг/л*. Удаление грубодисперсных примесей достигает 90%. Н. Ваксберг

36710. Биохимическая очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Карелин Я. А., Воробьева Г. И., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 10, 29—34

При механич. способе очистки СВ нефтеперерабатывающих з-дов устраняется только часть вредных для водоема примесей. Фильтрование и флотация также не удаляют их полностью. Наиболее эффективна биохим. очистка. Авторы установили, что род *Pseudomonas* разлагает нефть и отдельные углеводороды. Наиболее активны культуры, близкие к виду *Ps. putida* и *Ps. dacunhae*. Лучше всего окисляются углеводороды с прямой цепью, в меньшей степени — ароматич. и циклич. углеводороды. Культуры способны развиваться в присутствии смол и асфальтенов, выделенных из нефти. При увеличении поверхности соприкосновения нефтяной пленки с воздухом интенсивность разложения нефти бактериями усиливается. Очистка может быть осуществлена в аэротенках или в прудах. При конц-ии сульфидов $\leqslant$50 *мг/л* (в пересчете на S) процесс протекает вполне активно. Ц. Роговская

36711. Значение воды при гальванопокрытии металлов. Милн, Фолк (Water — a global problem for electroplaters. Milne David, Foulke D. Gardner), Plating, 1957, **44**, № 8, 859-863 (англ.)

Перечислены известные мероприятия по снижению потребления воды и способы очистки СВ. Н. Ваксберг

36712. Оборотное использование воды в цехе гальванических покрытий. Стро, Аллен (Low-cost integrated waste treatment at American sterilizer. Stroh John, Allen Clifford), Plating, 1957, **44**, № 8, 869—872 (англ.)

Освещен успешный 18-месячный опыт оборотного использования воды. Воды от промывки изделий после цианидных ванн и после хромирования образуют 2 оборотные системы. В 1-й отходящая вода подщелачивается NaOH до pH $\geqslant$ 10 и хлорируется до остаточной конц-ии Cl_2 300—700 *мг/л*. Окисление CN^- до N_2

и CO_2 заканчивается почти моментально и освобожденная от них вода снова поступает в промывные ванны. В результате обогащения воды NaCl и Na_2CO_3 каждые 3 месяца она сбрасывается из цикла в пруд. Вода 2-й оборотной системы, содержащая CrO_4^{2-}, обрабатывается SO_2 до pH 3, а затем $Ca(OH)_2$ и Na_2CO_3 с добавкой гидросульфита Na. По осаждении $Cr(OH)_3$ вода снова направляется в промывные ванны.

Н. Ваксберг

36713. **Размещение установки для окисления цианидов в цехе гальванопокрытий. Хилл, Нефф** (Cyanide waste — oxidized in the plating room. Hill E. A., Neff F. J.), Plating, 1957, **44**, № 8, 864—868 (англ.)

Освещены технич. детали работы установки, на которой проводится окисление цианидов хлором в щел. среде.

Н. Ваксберг

36714. **Регенерация отходов и обработка сточных вод текстильной промышленности. Соутер, Олспо** (Textile wastes — recovery and treatment. Souther R. H., Alspaugh T. A.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 8, 918—935 (англ.)

С целью сокращения кол-ва примесей, сбрасываемых со СВ, и облегчения их очистки рассмотрены мероприятия по рекуперации отходов (с их повторным использованием) и по изменению технологич. процесса: возвращение в произ-во залповых сбросов р-ров красителя для заготовки свежих р-ров; промывка отбеленной ткани в минимально возможном кол-ве воды с целью регенерации щелочи; замена крахмала карбоксиметилцеллюлозой, имеющей значительно меньшее БПК и др. Из всех способов очистки СВ, опробованных на производственных установках, лучшие результаты получены при совместной очистке сильно щел. СВ (40%) с бытовыми (60%) на биофильтрах и в аэротенках. Эффект очистки ~97%; БПК очищ. СВ 12—16 *мг/л*. Варианты раздельной биохим. и хим. очистки оказались слишком дорогими и менее эффективными. Также мало эффективно окисление СВ в прудах (снижения БПК на 16%).

С. Конобеев

36715. **Биохимическая очистка сточных вод бумажной промышленности. Лардьери** (How to treat paper mill effluents by controlled bio-oxidation methods. Lardieri Nicholas J.), Wastes Engng, 1957, 28, № 9, 456—459 (англ.)

Приведены результаты исследований на 7 полупроизводственных аэротенках емк. 11—227 $м^3$ (в том числе работавшие с регенераторами активного ила). Конц-ия активного ила 3050—7700 *мг/л*. БПК исходных СВ 123—2230. Нагрузка по БПК 0,7—9,4 *кг/м³*. Расход воздуха 7—37 *м³/м³* СВ. Эффект очистки ~90%. Во всех случаях производилось обогащение возвратного активного ила N и P. На одной установке СВ содержали большое кол-во волокна (БПК 3500 *мг/л*); эффект очистки 54% при расходе воздуха 81 *м³/м³*.

В. Разнощик

36716. **Очистка на биофильтрах сточных вод предприятий по переработке молока. Морган, Бауман** (Trickling filters successfully treat milk wastes. Morgan Paul E., Baumann Robert), J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1957, 83, № 4, 1336—1—1336—35 (англ.)

Приведены результаты эксплуатации установок производственного масштаба на двух предприятиях. На первом средний расход СВ составлял 815 *м³/сутки* при переработке ~ 135 *т* молока. На очистные сооружения, состоящие из сборника, высоконагружаемого биофильтра (Б), вторичного отстойника и метантенка, поступали СВ от процессов мойки (с применением кислотных и щел. реагентов) с pH 6,3—9,2 и БПК (среднее) 2070 *мг/л*. Гидравлич. нагрузка на Б составляла 6—14 *м³/м³*; общая нагрузка по БПК (с учетом рециркуляции 2,5—8,25) 0,48—1,28 *кг/м³*. Снижение БПК на Б 27,8—73%, на всех сооружениях 96,2—98,2%. Для снижения БПК на > 97% рекомендуется гидравлич. нагрузка на Б 15 *м³/м³* при нагрузке по БПК исходных СВ 550 *г/м³* и с учетом рециркуляции 1100 *г/м³*. Осадок в метантенках сбраживался медленно (через 30 суток полноты сбраживания не достигалось). В результате рационализации технологич. процесса (утилизация отходов) БПК было снижено с 3,7 до 1,83 *г* на 1 *кг* перерабатываемого молока. На другом предприятии, перерабатывающем 45,3 *т* молока в сутки, расход СВ составлял 0,67—1,67 *л* на 1 *кг* молока. Очистные сооружения состояли из сборника, Б 1-й ступени, промежуточного отстойника, Б 2-й ступени и вторичного отстойника. Гидравлич. нагрузка на Б 1-й ступени 12,4 *м³/м²* в сутки; общая нагрузка по БПК (рециркуляция 1,59—5,6) 1,33—3,87 *кг/м³*; снижение БПК (с учетом промежуточного отстойника) 46—70%. Гидравлич. нагрузка на Б 2-й ступени 19,1 *м³/м²*; общая нагрузка по БПК (рециркуляция 3,0—9,15) 0,835—2,36 *кг/м³*; снижение БПК (включая вторичный отстойник) 42—65%. Общее снижение БПК на всей установке 85—97% (с 730—1750 до 30—140 *мг/л*). Осадок из отстойников еженедельно удалялся на иловые площадки. Подсушивание не сопровождалось появлением дурных запахов.

М. Лапшин

36717. **Практика и опыты по вакуум-фильтрованию сырого осадка, проведенные на станции очистки сточных вод в Миннеаполисе. Мик, Линсли** (Vacuum filtration of raw sludge. Practices and experiences at Minneapolis — St. Paul. Mick Kerwin L., Linsley Scott E.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, Refer. and Data Number, 313—316 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 66947.

36718 К. **Фенольные сточные воды. Бернацкий** (Scieki fenolowe. Bernacki Konrad. Warszawa, «Budown. i Archit», 1957, 244 s., il., 21 zł) (польск.)

36719 П. **Фильтр. Михель** (Filter. Michel Johann). Пат. ФРГ 958467, 21.02.57

Предложен фильтрующий патрон для водоразборных кранов, состоящий из двух свинчивающихся половин, между которыми на уплотняющих резиновых кольцах зажимается фильтрующая пористая керамиковая насадка, снабженная концентрич. желобками. Последние загружаются обеззараживающими, дезодорирующими, обесцвечивающими или же вызывающими образование осадков реагентами. Вместо керамики может применяться сетка из серебряной или посеребренной проволоки с фильтрующей тканью.

О. Ленчевский

36720 П. **Фильтр для жидкости. Мораве** (Flüssigkeitsfilter. Morawe Karl). Пат. ФРГ 963417, 9.05.57

Предлагается конструкция дренажа зернистого фильтра с промывкой загрузки водою и воздухом.

О. Ленчевский

36721 П. **Аппарат для обработки воды. Коре** (Appareil pour le traitement des eaux. Corai René Arthur). Франц. пат. 1125758, 7.11.56

Описана конструкция однокорпусного цилиндрич. аппарата, поделенного на отсеки радиальными перегородками. Аппарат позволяет осуществить последовательное фильтрование воды через ряд зерненых загрузок с различным технологич. назначением.

О. Ленчевский

36722 П. **Аппарат для электролитического осветления воды. Батлер** (Electrolytic water correction

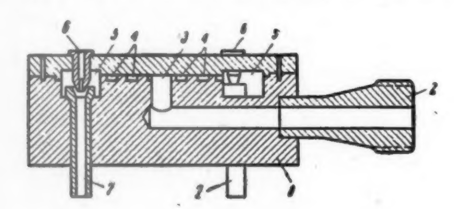
device. Butler Edgar Millington) [Butler Engineering Co., Inc.]. Пат. США 2754260, 10.07.56

Осветление воды производится методом центробежной сепарации в аппарате, типа гидроциклона, с тангенциальным подводом и центральным отводом воды. Осадок собирается в нижней части аппарата и периодически выпускается. Для повышения эффекта осветления применяется коагулирование с использованием гидроокисей Zn, Mg или Al. Последние образуются из металла анода, составляющего гальваническую пару с катодом из Fe, Cu или Ag.

О. Ленчевский

36723 П. Метод и аппаратура для хлорирования воды. Хартлеб (Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Wasser mit Chlor. Hartleb Erich). Швейц. пат. 313385, 31.05.56

Для обработки воды Cl_2, предварительно смешанным с газом-разбавителем (напр., с сухим воздухом), предлагается устройство, состоящее из цилиндрич. камеры *1*, в которую смесь газов (СГ) подается по штуцеру *2*.



Через расположенный в центре *1* вертикальный канал *3* СГ проходит в спиральную полость *4*, соединенную с круговым каналом *5*. Из *5* СГ засасывается водой, поступающей под напором в 1,5 *ат*, через сопла *6*. Хлорная вода по трубам *7* отводится к месту ввода.

Т. Фальковская

36724 П. Способ обеззараживания воды озоном (Procédé de stérilisation au moyen d'un gaz ozoné) [Alfred Torricelli]. Швейц. пат. 311985, 15.02.56

Для повышения эффективности озонирования рекомендуется проводить его под повышенным парц. давлением O_3, достигаемым предварительным удалением воздуха из камер озонирования, повышением конц-ии O_3 в газе до 1% или повышением общего давления газа > 1 *ат*.

М. Лапшин

36725 П. Опреснение воды. Уэртен, Барбор (Combined flash and vapor compression evaporator. Worthen Eugene Porter, Barbour Fenner Smith) [Bethlehen Steel Co.]. Пат. США 2759882, 21.08.56

Описана схема комбинированного многоступенчатого парокомпрессионного испарителя.

О. Ленчевский

36726 П. Ускорение процесса содового умягчения воды. Хейнерт (Verfahren zur Beschleunigung der Wasserenthärtung durch Zusatz von Alkalicarbonaten. Heinerth Erich) [Henkel und Cie. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 962329, 18.04.57

Для ускорения процесса рекомендуется добавлять $CaCO_3$ в форме кальцита, который получают взаимодействием (в водн. р-рах) стехиометрич. кол-в CaO и Na_2CO_3 с последующим высушиванием $CaCO_3$ при 100—150°.

О. Ленчевский

36727 П. Горизонтально расширяющийся слой ионита. Кунрадт, Лиман (Horizontally expanding ionexchange bed. Coonradt Harry L., Leaman Wilbur K.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2754262, 10.07.56

Предложена конструкция ионитного фильтра, предусматривающая возможность увеличения (в горизонтальном направлении) объема пространства, занимаемого ионитом, с целью компенсации его расширения (вследствие изменения pH в процессе эксплуатации). Этим достигается уменьшение потерь ионита из-за разрушения его зерен при чрезмерном сжатии. Возможность увеличения объема обеспечивается вводом в слой ионита спец. эластичных цилиндров (губчатых или полых), заполненных внутри воздухом или жидкостью под давл. 0,07—3,5 (предпочтительнее 0,07—0,35) *ати*. Цилиндры компенсируют расширение слоя ионита до 100%, но не менее чем на 10% от начального объема.

А. Мамет

36728 П. Прибор для обессоливания воды. Ла-Мотт (Water demineralizer. La Motte Charles V. B.). Пат. США 2751081, 19.06.56

Прибор для обессоливания небольших кол-в воды состоит из удлиненного цилиндрич. корпуса с помещенным в нем патроном, заполненным смесью Н- и ОН-ионитов. Прибор одевается на водоразборный кран или же работает от резиновой груши. О. Ленчевский

36729 П. Метод обработки воды. Хетхе (Verfahren zur Wassergehandlung. Hettche Hans Otto). Пат. ФРГ 950837, 31.10.56

Для удаления из воды урохрома (после обычного освобождения ее от колл. и грубодисперсных примесей) фильтруют ее (или обрабатывают) поверхностно-активными окисями или гидроокисями металлов, которые могут быть регенерированы к-той или щелочью. В качестве пригодных адсорбентов указываются: Al_2O_3, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Cu(OH)_2$. Гидроокиси могут быть получены в обрабатываемой воде путем добавки солей соответствующих металлов с последующим доведением pH р-ра известью до 5,3—7,5. М. Лапшин

36730 П. Способ обезмасливания пара. Вилиш, Вилиш (Verfahren zum Entölen von Dampf. Wilisch Julius, Wilisch Alexander) [Julius Wilisch]. Пат. ГДР 13429, 25.06.57

Обезмасливание пара предлагается осуществлять пропусканием его через горизонтальный цилиндрич. аппарат, в котором смонтировано несколько расположенных друг за другом (по длине аппарата) систем наклонных (под острым углом) отбойных щитков. На каждую систему щитков отдельным соплом сверху подается струя горячей питательной воды или конденсата, которая смывает со щитков капли водо-масляной эмульсии, выделенной из пара.

А. Мамет

36731 П. Метод очистки водных растворов от радиоактивных загрязнений. Лоу (Method for decontamination of radioactively contaminated aqueous solution. Lowe Charles S.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2766204, 9.10.56

Для выделения из водн. р-ров радиоактивных продуктов распада, в частности из СВ, получаемых при отделении Pu и U, предложен следующий метод. СВ подкисляют азотной или другой к-той до pH $\sim$ 1 и затем вводят ионы Fe^{2+} (в виде $FeCl_2$, $FeBr_2$ или лучше — $FeSO_4$) в конц-ии $\sim$0,5 *г/л*. Добавляя сульфид щел. металла [$(NH_4)_2S$ или Na_2S], осаждают FeS при pH 3,6—4,4. В фильтрат вводят ионы Ca^{2+} в конц-ии 0,1—0,2 *г/л* и фосфат-ионы в конц-ии 0,15—0,3 *г/л*. Доводят pH СВ добавкой гидроокиси щел. металла до $\sim$ 10, осаждая $Fe(OH)_2$ и $Ca_3(PO_4)_2$. Указанную обработку повторяют несколько раз. Для полного удаления Ru в одном из циклов, предпочтительно в 1-ом, перед последней операцией СВ доводят до кипения с 10% (по объему) р-ра NaOCl (с конц-ией активного Cl 5%) и охлаждают затем до т-ры $\sim$20°. Процесс очистки может осуществляться в широком интервале т-р (рекомендуется т-ра 0°). После 3 циклов фактор очистки $\approx 10^5$. Объем СВ, идущих на захоронение, оказывается вдвое меньшим объемов их, полу-

чаемых при других известных методах, и составляет ~ 5% от исходного объема. Метод может быть применен для очистки СВ, содержащих, помимо радиоактивных продуктов распада, в высоких конц-иях нерадиоактивные примеси. Л. Херсонская

36732 П. **Обработка сточных вод. Эккерт, Мак-Куорри** (Water treatment. Eckert Herman K., McQuarrie John G.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2757797, 7.08.56

Описана конструкция флотатора для обработки СВ, содержащих тонкодисперсные частицы угля. Флотация осуществляется воздухом или инертными газами, эжектируемыми в трубу, подводящую СВ к насосам. Растворение происходит при 0,07—3,6 *ати*. Флотированный угольный шлам собирается с помощью движущегося скрепера к противоположному концу сооружения. Для лучшего удаления шлама при помощи насоса производится обработка его 0,1—1% (по весу) сложного эфира полиоксиэтилена, в результате чего шлам приобретает способность смачиваться водой.

С. Конобеев

36733 П. **Способ и аппаратура для извлечения фенолов из сточных вод. Зейдель** (Verfahren und Apparatur zur Entfernung und Gewinnung von Phenolen aus Abwässern u. dgl. Seidel Gottfried). Пат. ГДР 13491, 15.07.57

Способ основан на сорбции фенолов (I) движущимся слоем ионитов (II). В качестве II применяются пермутит, вофатит, эмберлит. Аппарат представляет собой вертикально установленный цилиндр. Верхняя часть его имеет воронкообразное расширение, куда с помощью вертикального загрузочного шнека подается II. В аппарате II перехватывается нижерасположенным вторым шнеком (установленным также по оси цилиндра), перемещающим II вниз. СВ подаются в нижнюю часть цилиндра и, поднимаясь вверх, контактируют с перемещаемым вниз II. Выпуск СВ производится в верхней части цилиндра. Выгрузка осевшего на дне II осуществляется открытием выпускного шибера, расположенного внизу аппарата. Выгруженный II гидравлически подается на обезвоживание, а затем на регенерацию путем последовательной обработки: 95%-ным метанолом (III), содержащим 4% I; 95%-ным III, содержащим 2% I; чистым 95%-ным III; паром. Отрегенерированный II возвращается в аппарат. Фенолсодержащий III поступает на дистилляцию и далее — в произ-во; сырые I идут на переработку.

П. Кандзас

36734 П. **Очистка загнивающих промышленных сточных вод, в частности сточных вод молочной промышленности** (Procédé et installation pour le traitement des eaux résiduaires industrielles fermentescibles et notamment des eaux résiduaires des industries laitières) [Fromageries Bel (Soc. Ann.)]. Швейц. пат. 311809, 15.02.56

Отстоенная СВ поступает в цилиндрич. резервуар (ЦР) с конич. дном, откуда забирается насосом, проходит аэратор и возвращается обратно в верхнюю часть ЦР. Через 2 часа в ЦР вводится $FeCl_3$ и через 10 мин. $Ca(OH)_2$. После перемешивания жидкость осветляется в течение 1 часа, отделяется от осадка и снова аэрируется (как указано выше) 4—12 час. Осветление жидкости производится в сепараторе-центрифуге. Н. Ваксберг

36735 П. **Метод обработки органических осадков сточных вод. Мак-Доналд** (Method of treating materials. McDonald Dan) [Barber-Greene Co.]. Пат. США 2755293, 17.07.56

Осадки бытовых и других СВ рекомендуется подвергать центрифугированию (приведена конструкция центрифуги), в результате которого происходит их разделение на жидкую и твердую фазу. Последнюю экстрагируют органич. р-рителями (перхлорэтилен, трихлорэтилен, четыреххлористый углерод, дихлорэтилен). Осадок с помощью шнеков отделяют от р-рителя и направляют в сушильный барабан (127—160°), а р-ритель в дегидратор (88°). В процессе азеотропного кипения в дегидраторе происходит отделение паров воды и р-рителя от жиров, получаемых в виде чистого продукта. Отогнанный р-ритель используется повторно. С. Конобеев

См. также: Анализ: пламеннофотометрич. анализ природных вод 35892; Mg^{2+} 35880, 35887; F^- 35928; ClO_2 35929; PO_4^{3-} 35924; исследование фосфорномолибдатн. комплекса 35923; ИК-спектрография аминокислот 35146. Физ.-хим. основы технологии: растворение NaCl в условиях протока воды 36488. Иониты: ионный обмен 35604; иониты, содержащие сульфониевые группы 35597; синтез катионитов 37499. Коррозия: в системах горячего водоснабжения 36586. Утилизация и удаление отходов: сульфитные щелока 38310, 38358—38360; крахмальная пром-сть 37733.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

36736. **Опасности отравления в лакокрасочной промышленности. Бьюкенен** (Toxic hazards in the paint industry. Buchanan W. D.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, **40**, № 5, 337—349 (англ.)

Приведена характеристика токсичности наиболее употребительных связующих, р-рителей, разбавителей, пигментов, наполнителей и сиккативов.

Б. Шемякин

36737. **Новые толерантные и биологически действующие дозы ионизирующего излучения. Боске** (Nouvelles doses de tolérance et effets biologiques des radiations ionisantes. Bosquet Michel), Inds atom., 1957, № 6, 47—50 (франц.)

Обзор. Кратко изложены статистич. данные о дозах облучения рентгеновскими лучами (РЛ), которому подвергаются различные группы населения и медицинских работников в США и Англии. Приводятся данные о средней продолжительности жизни разных групп населения США в зависимости от облучения РЛ (средняя продолжительность жизни взрослого американца — 65,6 года, врачей, не имеющих контакта с РЛ — 65,7; специалистов, нерегулярно использующих РЛ — 63,3; дантистов, выполняющих до 30 рентгеновских снимков в день — 56) и заболеваемости (лейкемия в 9 раз чаще встречается у рентгенологов, чем у других врачей, и в 20 раз чаще, чем у остального населения; раковые опухоли в 2 раза чаще; болезни сердца, крови, глаз, внутриутробная смерть плодов у радиологов наблюдается чаще, чем у остального населения). Обсуждается также генетич. действие РЛ. Научная комиссия ООН поддерживает в качестве толерантной дозы облучения РЛ — 0,3 *рентген* в неделю, но категорически запрещает всякое ее превышение. Т. Бржевская

36738. **Санитарная техника и удаление отходов ядерного реактора. Террилл, Холлис** (Sanitary engineering and reactor waste disposal. Terrill J. G., Jr, Hollis M. D.), J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1957, **83**, № 5, Part I, 1407-1—1407-16 (англ.)

На примере реактора, охлаждаемого водой под давлением, рассмотрены виды, кол-ва и активность отходов, методы их обработки с целью понижения активности и способы удаления. Подчеркивается необходимость стандартизации методов гигиенич. оценки

радиоактивности и ограничения ее в питьевой воде до 1/10 величин, рекомендованных Национальным комитетом по защите от облучения (U. S. Bureau of Standards Handbook 61, Dec. 9, 1955). Библ. 10 назв.

Л. Еловская

36739. **Материалы к обоснованию предельно допустимой концентрации хлора в атмосферном воздухе. Тахиров М. Т.** (Date pentru fundamentarea concentrației-limită, admisibile a clorului din aer. T a h i r o v M. T.), An. Rom.-Sov. Ser. igienă şi organiz. sanit., 1957, 11, № 3, 36—42 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 50251.

36740. **Токсичность озона и веществ, связанных с его производством. Свербли, Солцман** (Ozone toxicity and substances associated with its production. S v i r b e l y J o s e p h L., S a l t z m a n B e r n a r d E.), Arch. Industr. Health., 1957, **15**, № 2, 111—118 (англ.)

Установлена высокая токсичность O_3 при ингаляции для мышей, крыс и хомяков. Считают, что незначительные примеси окислов азота к O_3 не оказывают заметного влияния на его токсичность. У животных, предварительно подвергавшихся воздействию малых конц-ий O_3, повышалась сопротивляемость к дальнейшему его воздействию в течение 4,5 месяцев. Подробно описана методика эксперим. отравления. Библ. 21 назв.

Г. Заева

36741. **Оценка опасности бериллия и меры ее предотвращения (пятилетние исследования). Митчелл, Хайатт** (Beryllium — hazard evaluation and control covering a five-year study. M i t c h e l l R. N., H y a t t E. C.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1957, 18, № 3, 207—213 (англ.)

Приведены результаты анализов воздуха, отобранного методом электростатич. преципитации, в зоне дыхания работающих у станков с различными укрытиями при механич. обработке металлич. Be. Оценивается эффективность метода очистки воздуха. Указано, что при надлежащем надзоре могут быть достигнуты предельно допустимые конц-ии, рекомендованные Комиссией по атомной энергии ($\leqslant$ 2 $\mu г/м^3$ при 8-часовом рабочем дне). Библ. 6 назв. Л. Еловская

36742. **Поражения кожи при промышленном получении бихромата калия. Тэтару, Маринеску, Кэпушан, Рипан, Литяну** (Hautschädigungen bei der industriellen Gewinnung von Kaliumbichromat. 2. Mitt. T ă t a r u C., M a r i n e s c u A., C ă p u ş a n I., R i p a n R a l u c a, L i t e a n u C.), Berufsdermatosen, 1957, 5, № 6, 283—295 (нем.; рез. англ., франц.)

На основании клинико-эксперим. исследований отрицается аллергич. происхождение кожных поражений, широко распространенных среди работающих в произ-ве бихромата калия (I). Установлено, что блокада периферич. нервных стволов новокаином привела к более сильному по сравнению с контролем поражению кожи морских свинок при нанесении на нее **I**, а при воздействии летальных конц-ий — к более быстрому наступлению смерти. Изучение влияния **I** на центральную нервную систему морских свинок методом условных рефлексов при нанесении **I** на скарифицированную кожу показало, что в случае применения 15,5% р-ра **I** нарушение условнорефлекторной деятельности наступало через 4—8 час., а кожные поражения — через 18—24 часа, воздействие 7,5% р-ра **I** нарушений условнорефлекторной деятельности не вызывало. Сделан вывод о значительной роли нервной системы в патогенезе кожных поражений, вызванных I. В качестве профилактич. мероприятий рекомендуют улучшение условий труда (эффективная вентиляция, максим. исключение контакта кожи с I), а также применение $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (в виде 3% водн. р-ра или крема: 100 г 8% водн. р-ра соли Мора, 100 г вазелина и 50 г ланолина) с целью восстановления Cr^{6+} в нетоксичный Cr^{3+}. В результате проведения указанных мероприятий в течение 4 лет кол-во заболеваний кожи снизилось наполовину.

К. Никонова

36743. **Изучение условий труда и влияния их на здоровье рабочих в производстве свинецсодержащей стали. Бауман, Смит, Лауэр** (Environmental health studies associated with lead-bearing steel production. B a u m a n n W. H., S m i t h W o o d r u f f, L a u e r D. J.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1957, **18**, № 1, 29—34 (англ.)

Установлено, что в произ-ве свинецсодержащей стали имеет место выделение в воздух рабочих помещений паров Pb в кол-вах, превышающих предельно допустимое, особенно в периоды нарушения нормального производственного процесса или неисправности оборудования при недостаточно эффективной местной вытяжной вентиляции (отбор проб воздуха на содержание Pb производился методом электростатич. преципитации). При повторном обследовании состояния здоровья $\sim$ 300 рабочих (с проведением анализов крови и мочи на Pb) со стажем работы $>$ 1 года, у них не обнаружено значительного накопления Pb в организме. Рекомендован систематич. контроль специалистов за системами вытяжной вентиляции.

Н. Шумская

36744. **Амины. Бейли** (The mean amines. B a i l e y P h i l i p J.), Nat. Safety News, 1956, **74**, № 5, 61—64 (англ.)

Установлено, что длительное воздействие паров аминов (А), применяемых в произ-ве синтетич. смол, пластмасс и др. соединений, в низких конц-иях на протяжении нескольких недель, месяцев или лет приводит к возникновению тяжелых дерматитов. В высоких конц-иях А вызывают раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей, возможно острое отравление. При попадании брызг А в глаза наблюдаются тяжелые повреждения. При работе с А рекомендуется строгое соблюдение правил личной гигиены, ношение защитной одежды, нанесение на кожу защитных кремов и др. Запрещается употребление спиртных напитков рабочими, имеющими контакт с А.

А. Заева

36745. **Электрофизиологические тесты при хронической профессиональной интоксикации сероуглеродом. Бургиньон, Гийоре** (Tests électrologiques de l'intoxication chronique professionnele par le sulfure de carbone. B o u r g u i g n o n G e o r g e s, G u i l l o r é, M-me), Compt. rend. Soc. biol., 1956, **150**, № 11, 1908—1910 (франц.)

У 110 работниц, имевших контакт с CS_2 на произ-ве искусств. волокна и жаловавшихся на чувство тяжести в ногах, судороги, расстройство чувствительности рук, повышенную утомляемость, сонливость, раздражительность, нарушение функции органов пищеварения, произведено исследование хронаксии. У 97 человек установлено изменение хронаксии мышц рук, иннервируемых из C^8—D^1, а также хронаксии седалищного нерва; определен миастенич. синдром. Электрофизиологич. тесты считают объективными и пригодными для ранней диагностики хронич. отравления CS_2.

С. Кремнева

36746. **Токсикология пластических материалов. Сегура-Фернс** (Toxicologia de materias plasticas. S e g u r a F e r n s R.), Rev. plast., 1957, 8, 46, 207—214 (исп.)

Обзор. Библ. 38 назв.

И. Крауз

36747. **Влияние синтетических силикатов, полученных из диатомитов, на легкие. Гросс, Уэстрик, Мак-Нерни, Шренк, Срсич** (The pulmonary effects of synthetic silicates derived from diatoma-

ceous earth. Gross Paul, Westrick Marian L., McNerney James M., Schrenk H. H., Srsic Raymond P.), Arch. Industr. Health, 1957, 16, № 4, 317—325 (англ.)

В результате ингаляционных затравок белых крыс в течение 15 месяцев (конц-иями 51 *мг/м*^{3}) и повторного интратрахеального введения (всего 16—22 *мг* на одну крысу) четырех образцов пыли (П) силикатов, полученных из диатомитов (величина частиц ~1 μ, > 0,1 μ), установлено, что П чистого силиката Са сравнительно безвредна; П силиката Са и Mg, содержащая следы кристобалита или α-кварца, представляет такую же силикозоопасность, как П полевого шпата. П последнего вызывает в легких менее значительные изменения, чем кварцевая П, но более выраженные, чем известняковая. Силикат, содержащий 8% кристобалита или 5% α-кварца, занимает промежуточное место между полевым шпатом и кварцем. Подробно описаны макро- и микроскопич. изменения в легочной ткани эксперим. животных. Приводятся микрофотографии. Н. Шумская

36748. **Токсикология, диагноз и лечение интоксикаций инсектицидами из группы хлорированных углеводородов. Принчи** (Toxicology, diagnosis, and treatment of chlorinated hydrocarbon insecticide intoxications. Princi Frank), Arch. Industr. Health, 1957, 16, № 4, 333—336 (англ.)

Излагаются условия применения хлорорганич. инсектицидов, особенности их токсич. действия (пути поступления в организм, действующие дозы и конц-ии, характер поражений при остром и хронич. действии в эксперименте на животных), клиника острого и хронич. отравления у людей (с разбором 4 случаев отравлений) и принципы лечения, являющегося в основном симптоматическим. Н. Кулагина

36749. **Систематические замеры загрязнения атмосферы пылью и двуокисью серы вокруг электрических станций. Джарвис, Остин** (Routine surveys of atmospheric pollution by dust and sulphur dioxide around power-stations of the Central Electricity Authority. Jarvis W. D., Austin L. G.), J. Inst. Fuel, 1957, 30, № 199, 435—446; Electr. Power Engr, 1957, 39, № 9, 518—523 (англ.)

36750. **Пылевые замеры в газообразных продуктах сгорания. Рубчинский** (Pomiary pyłu w gazach spalinowych. Rubczyński Jan), Przegl. elektrotechn., 1957, 33, № 6, 255—261 (польск.)

36751. **Загрязнение атмосферы территорий химических заводов с гигиенической точки зрения.**— (Higieniczne znaczenie zanieczyszczenia atmosfery placów fabryk chemicznych.—), Ochrona pracy, 1957, 12, № 9, 27—31 (польск.; рез. русск.)

Приводятся результаты исследования загрязнений атмосферы заводских территорий произ-в $(C_2H_5)_4Pb$ (I), этиловой жидкости (II), желтого и красного P (III) и H_2SO_4 (IV). На основании результатов анализов проб воздуха, снега и почвы выявлены наиболее загрязненные зоны территорий. Средние конц-ии в вентиляционных выбросах для I 0,38—9,4 *мг/м*^{3}, для IV 420—620 *мг/м*^{3}. Радиус распространения загрязнений в атмосфере ≥3000 *м* для **I**, **IV** и неорганич. соединений Pb (**V**) и 1500 *м* для **III**. Наиболее загрязненной от места выброса для **III** оказалась зона на расстоянии до 250 *м* для **IV** до 500 *м* и для **I** и **V** до 750 *мм*. В этих зонах оседает 5,2—18% **I** и 10% **IV** от общего кол-ва загрязнений в зоне радиусом 3000 *м*. Анализы проб снега и почвы показали наличие оседания загрязняющих в-в и их миграции в нижние слои до 50 *см*. Напр., содержание **V** в верхнем слое снега 3,9 *мг/м*^{3} и в нижнем — 13 *мг/м*^{3}. На основании гигиенич. и токсикологич. данных предложены предельно допустимые конц-ии в атмосферном воздухе для **I** 0,0005 *мг/м*^{3} и для **III** 0,15 *мг/м*^{3}. Библ. 13 назв. С. Яворовская

36752. **О прекращении загрязнения атмосферы. Макфарлан** (Atmospheric pollution must be eliminated. Macfarlane W. A.), Fuel Efficiency, 1957, 5, № 10, 481—485 (англ.)

36753. **Применение мембранных фильтров для отбора проб воздуха. Полус, Талвитиэ, Фрейзер, Кинан** (Use of membrane filters of air sampling. Paulus H. J., Talvitie N. A., Fraser D. A., Keenan R. G.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1957, 18, № 3, 267—273 (англ.)

Мембранные фильтры (МФ), используемые для улавливания аэрозолей, представляют собой диски диам. ~32 *мм* из сухой пленки сложного эфира целлюлозы, толщиной ~ 150 μ и пористостью 80—85%. Трубчатые поры МФ имеют сужающиеся сечения, обращенные меньшими диаметрами навстречу потоку воздуха. Средний диаметр пор ~0,8 μ. При движении через МФ воздуха в порах быстро возникает электростатич. заряд, наличие которого способствует улавливанию с эффективностью ~100% частиц размером 0,1 μ. Скорость отсоса пробы воздуха через МФ ~3—15 *л/мин* при разрежении до 300 *мм* вод. ст. МФ пригоден для всех общепринятых видов анализа аэрозолей: прямого счета частиц и определения их дисперсного состава с помощью оптич. или электронного микроскопа; хим. рентгеновского и спектрографич. анализа; фотометрич. седиментации. Описаны методы подготовки МФ для этих анализов и приведены некоторые результаты последних. Библ. 16 назв. Ю. Скорецкий

36754. **Самовоспламенение некоторых веществ. Коскинен** (Mitkä aineet voivat syttyä itsestään. Koskinen E.), Tehostaja, 1957, № 4, 30—32, 35—36 (финск.)

При попадании высыхающих масел (льняное, подсолнечное, конопляное и пр.) в пористый текстильный материал, шерстяные очёсы, древесные стружки, тряпки, древесные опилки и различные изоляционные материалы и наполнители может иметь место самовоспламенение последних. Проводились опыты по изучению условий самовоспламенения пористого текстильного материала при обработке его льняным маслом при начальной т-ре 20°. Через 4 часа т-ра повысилась до 26°, через 5 час. до 55°, через 6 час. до 220° и через 7 час. произошло воспламенение. При обработке лаком, содержавшим Pb_3O_4, через 0,5 часа т-ра поднялась до 27°, через 1 час до 40°, через 2 часа до 128°, через 3 часа до 200° и через 4 часа — воспламенение. Описаны случаи самовоспламенения текстильных материалов, деревянного пола при соприкосновении их с олифой, а также случаи самовоспламенения торфяных штабелей, влажного сена и др. материалов. М. Тойкка

36755. **Пожары на водоочистных станциях, вызываемые самовоспламенением активированного угля. Уэлш** (To what extent is active carbon a fire hazard in water plants? Welch W. A.), Municip. Utilities Mag., 1957, 95, № 9, 40, 49—52, 54—55 (англ.)

Исследование активированного угля марки Acqua Nuchar показало, что в форме зерен средней величины он не самовоспламеняется. Однако при хранении в мелкораздробленном виде или в присутствии легко адсорбируемых горючих материалов, он может воспламениться. Приведены условия хранения угля и мероприятия по предотвращению пожаров. М. Фишбейн

36756. **Опасность пожаров и взрывов растворенного ацетилена на заводах. Ситкевич** (Niebezpieczeństwo pożarów i wybuchów w wytwórniach acety-

lenu rozpuszczonego. Sitkiewicz Jerzy), Przegl. pożarn., 1957, 36, № 3, 5—10 (польск.)

Перечислены факторы, вызывающие пожары и взрывы ацетилена (А) при его произ-ве и хранении. Опасным является А под давл. $\geqslant 2$ *атм* в больших резервуарах или трубопроводах с большим диаметром. В пожарном отношении безопасно хранить и транспортировать А в стальных баллонах, заполненных пористой массой, напр. активированным углем, пропитанной ацетоном в качестве р-рителя. Лучшим р-рителем А и менее опасным в пожарном отношении является диметилформамид. Аппаратура для получения А не должна содержать Cu, Ag и Hg ввиду взрывчатости соединений C_2Cu_2, C_2Ag_2, C_2Hg_2. При получении А из CaC_2 т-ра процесса не должна превышать 115—120°, выше которой начинается полимеризация А с большим выделением тепла, что может привести к взрыву А. С. Яворовская

36757. **Противопожарные мероприятия при хранении бензола. Калиновский, Гродонь, Грегор** (Przyczynek do zagadnienia przeciwpożarowego przy magazynowaniu benzolu. Kalinowski B., Grodón A., Gregor A.), Przegl. pożarn., 1957, 36, № 7, 15—19 (польск.)

Изучены факторы, способствующие возникновению пожаров и взрывов бензола (Б) при хранении его в резервуарах [состав паро-воздушных смесей (ПВС), роль источника огня, влияние примеси нейтр. газов (N_2, CO_2) и способы тушения пожаров Б]. ПВС над поверхностью технич. Б содержат (в об.%): CO_2 3,5—9,6, CO 0,8—7,2, H_2 1,4, CH_4 11,5 и O_2 1,0—6,3. Такой состав ПВС объясняется окислением жидкого Б и его паров при каталитич. действии некоторых примесей и стенок резервуара. Воспламенение и взрыв ПВС происходит лишь от искр определенной формы при высокой т-ре искр и длительном контакте с ПВС. Искры от источника напряжения 2—4 *в* ПВС не воспламеняют. Смеси ПВС в присутствии газообразной CO_2 воспламеняются и взрываются, чего не происходит в присутствии твердой CO_2. Для гашения пожаров Б были применены водяной пар, вода, пена, песок, твердая CO_2, топочные газы и азот. Положительные результаты были достигнуты с помощью пенного огнетушения и применения твердой CO_2. С. Яворовская

36758. **Термостойкость противопожарных пен. Юхневич** (Wpływ temperatury na trwałość pian przeciwpożarowych. Juchniewicz Romuald), Nafta (Polska), 1957, 13, № 5, 138—141 (польск.)

Исследовалась термостойкость противопожарных пен (ПП) в приборе, состоящем из термостатируемого сосуда из тугоплавкого стекла длиной 55 *см* и диам. 5 *см* с пористой пластинкой для подачи воздуха со скоростью 0,64 *л/мин.* 10 *мл* 5%-го р-ра пенообразования вспенивались воздухом до получения определенного объема пены, после чего определялась скорость вытекания 50 капель жидкости, образовавшейся при распаде пены. Измерения производились при т-ре 0—100°. Несмотря на близкие значения вязкости и уд. веса термостойкость ПП оказалась неодинаковой. Из 6 ПП только 2 (тутоген и спумоген) являются достаточно термостойкими. Оптимальная т-ра для образования стойкой пены из р-ра спугомен — 65°. При этой т-ре р-ры сульфонафтеновых к-т пены не образуют. Проверка в полевых условиях показала, что для гашения пожаров надо пользоваться только термостойкими ПП. С. Яворовская

36759. **Новые усовершенствования в защите от несчастных случаев, вызываемых пламенем. Часть 1.**— (Latest developments in flame failure protection — part 1.—), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 12, 654—661 (англ.)

Обзор различных приборов, применяемых для защиты от появления пламени. Описаны достоинства и недостатки приборов, а также наиболее эффективные способы их применения. Описаны приборы, основанные на тепловом расширении металлич. и биметаллич. пластин, жидких паро- и газообразных в-в, термо- и фотоэлектрич. свойствах тел и пр. М. Фишбейн

36760. **Пенные огнегасительные вещества. Йосихара, Осато,** Касай, 1957, 7, № 2, 67—75 (японск.)

36761. **Порошковые огнегасительные вещества. Сакакида,** Касай, 1957, 7, № 2, 75—80 (японск.)

36762. **О газообразующих жидкостях, используемых для огнетушения. Инуцука,** Касай, 1957, 7, № 2, 52—59 (японск.)

36763. **Техника безопасности при производстве взрывчатых веществ. Песяк** (Sicherheit in Sprengstoffbetrieben. Pessiack Hans), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 16, 521—523 (нем.)

Описано разрушающее действие взрывной волны на расстоянии. Рекомендуются строительные конструкции, выдерживающие действие взрывной волны. Обсуждается целесообразность устройства подземных производственных помещений. Рассматривается организация произ-ва и хранения взрывчатых в-в. См. также РЖХим, 1958, 11802. Я. Дозорец

36764. **Применение предохранительных разрывных дисков при высокой температуре.**— (Use of bursting discs at high temperatures.—), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 12, 677 (англ.)

Приводятся данные о влиянии высоких т-р на работу разрывных дисков из различных материалов, применяемых для защиты резервуаров от внезапного нарастания давления, вызываемого быстрым повышением т-ры. М. Фишбейн

36765. **Взрывы штейнов при действии на них воды. Природа взрывов. Часть I. Адзума, Гото, Камэтани** (Azuma Kiyoshi, Goto Sakichi, Kamatani Hiroshi), Нихон когё кайси, J. Mining and Metallurg. Inst. Japan, 1957, 73, № 827, 295—300 (японск.; рез. англ.)

С помощью киносъемки был исследован взрыв в конвертере расплавленных штейнов при попадании на их поверхность капель воды. На примере Cu_2S было установлено, что взрыв происходит только при падении второй или третьей капли и при т-ре штейна $> 1200°$; сила взрыва зависит от условий проведения эксперимента (напр., от характера поверхности штейна), причем сорт штейна мало влияет на силу взрыва. Взрывы происходят только в окислительной атмосфере и не имеют места в атмосфере инертного газа. М. Фишбейн

36766. **Проектирование безопасных установок для получения инертных газов. Эванс** (Designing safe installations for inert gas machines. Evans Clarence H. Paper. Amer. Sco. Mech. Engrs, 1957, № PET-38, 33 pp., ill.) (англ.)

36767. **Барботажный газопромыватель для очистки вентиляционного воздуха на Зангезурской обогатительной фабрике. Кузьминых И. Н.** Бюл. Центр. ин-т информ. М-ва цветн. металлургии СССР, 1957, № 2, 9—11

Газопромыватель (ГП) снабжен ситчатыми тарелками, орошаемыми водой. ГП рассчитан на очистку 10 000 *м³/час* воздуха с начальной запыленностью 4—5 *г/м³*. Скорость воздуха в ГП $\leqslant$ **1,75** *м/сек.* Приведена схема ГП. И. Лекае

36768. **Новый кислородный изолирующий противогаз КИП-6. Кащеев Н.** Пожарное дело, 1957, № 12, 16—17

36769 П. **Способ крепления двух плоскостей и его применение при изготовлении непроницаемых камер.** Пийеро (Profilé pour l'assemblage de deux parois et son application à la fabrication de récipients étanches. Pillerault Jean-Emile-Amédée). Франц. пат. 1125124, 24.10.56

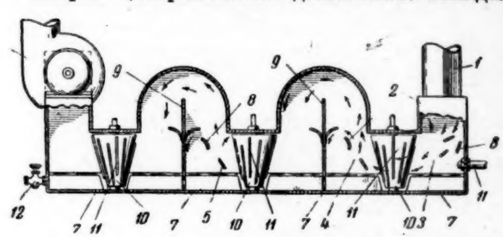
Предложено приспособление для соединения под прямым углом стенок, образующих непроницаемую камеру для лабор. опытов с пылевидными или парообразными токсич. в-вами. С. Яворовская

36770 П. **Переносный респиратор с электрическим фильтром для осаждения твердых и жидких частиц** (Portable respirator with electrostatic filter for the precipitation of solid and liquid particles) [Soc. Financiere D'Expansion Commerciale et Industrielle Soc. Anon. Sfindex]. Англ. пат. 732109, 22.06.55

Запатентован переносный респиратор, в котором вдыхаемый воздух предварительно ионизируется с помощью радиоактивного в-ва, а затем пропускается для осаждения пыли через электрофильтр. Респиратор *1* имеет вход воздуха *2*, вокруг стенки которого размещено радиоактивное в-во в держателе *3*. Для усиления ионизации в центре входа воздуха помещен электрод *4*, посредством которого создается (от источника тока *5*) разность потенциалов во входной трубке. Воздух направляется отклоняющими лопастями *6*, *7* и *8* в электрофильтр *9*, элементы которого заряжаются от источника питания *10*. Осадительная часть состоит из параллельных потоку воздуха металлич. пластин или слоев металлизированной бумаги. Ю. Скорецкий

36771 П. **Аппарат для очистки дымовых газов с улавливанием побочных продуктов горения.** Ван Влит (Apparatus for smoke abatement and by-products recovery. Van Vliet John). Пат. США 2744737, 8.05.56

Патентуется аппарат, предназначенный для улавливания в дымовых газах, полученных при сжигании угля, нефти и др. топлив, взвешенных твердых частиц с целью уменьшения загрязнения атмосферы и использования уловленных частиц. Аппарат состоит из входного газохода *1*, расширительной камеры *2*, в которой, потеряв скорость, выпадают наиболее тяжелые частицы, и последовательных фильтрующих ячеек *3*, *4* и *5*. Дымовой газ протягивается через аппарат центробежным дымососом. Каждая из



ячеек состоит из ловушек *7* для выпавших из газопотока частиц, системы отклоняющих лопастей *8*, перегородок *9* и дождевальных турбинок *10*. По наружной периферии *10* размещены открытые по концам трубки *11*, засасывающие воду, заполняющую донную часть аппарата, и распыляющие ее по сечению ячеек *3*, *4*, *5*. Вода поступает через трубку *12* и расходуется только на испарение. Шлам удаляется по трубе *13*. Улавливание твердых частиц происходит как за счет их инерции при многочисленных поворотах газа, так и посредством их увлечения каплями воды. Ю. Скорецкий

См. также: Отравления и борьба с ними: случай интоксикации пентахлорфенилом натрия 14608Бх; удаление радиоактивности путем совместного H—OH-ионирования 36668; удаление радиоактивных примесей методом осаждения и ионного обмена 36693. Борьба с запыленностью: удаление радиоактивных отходов 36694. Пожары и взрывы: самовозгорание углей 37412

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(Часть 2)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев*

36772 П. **Получение урана.** Колодни (Preparation of uranium. Kolodney Morris) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2777809, 15.01.57

Хорошо образованные пластичные, не пирофорные кристаллы чистого металлич. U получают электролизом UCl_3 в расплаве смеси хлоридов щел. и (или) щел.-зем. металлов, напр. смесь из (в %): $BaCl_2$ 48, KCl 31 и NaCl 21. Процесс ведут в защитной, предотвращающей окисление атмосфере при 600—800° (600—700). Исходное содержание UCl_3 в ванне составляет 5—75% (15—30). Процесс может идти до полного истощения расплава по UCl_3. Извлечение U $\geqslant$ 90%. Негигроскопичность и устойчивость исходного сырья является одним из существенных преимуществ метода. Пример. В пирексовый контейнер помещают смесь, состоящую из тщательно обезвоженных $BaCl_2$ (96 *г*), KCl (62 *г*) и NaCl (42 *г*). К смеси добавляют 80 *г* UCl_3, после чего контейнер закрывают и эвакуируют. Нагрев до рабочей т-ры 650° и электролиз ведут в токе очищ. сухого H_2. Анодом служит графитовый стержень диам. 6 *мм*, катодом — вольфрамовая сетка с поверхностью 6,25 *см*². Продолжительность процесса 3,5 часа при силе тока 6 *а*. Выход U по току 95% при извлечении 97%. Л. Херсонская

36773 П. **Извлечение урана из отходов.** Смит (Recovery of uranium values from waste. Smith Fred). Пат. США 2750253, 12.06.56

Урановые отходы, содержащие, помимо U, Cr и Si, обрабатывают при т-ре $\leqslant$ 600° (500—600°) парами HF. При этом Si удаляется в виде SiF_4, а U и Cr переходят в нелетучие фториды. Этот продукт при т-ре ~400—500° фторируют газообразным F_2 и образующиеся пары UF_6 и CrF_3 конденсируют в серии медных ловушек. Конденсат растворяют в воде. В полу-

ченном р-ре снижают конц-ию F-ионов (путем комплексообразования) после чего U может быть экстрагирован органич. р-рителем. Возможно также выделение U в осадок, при этом Cr^{3+} предварительно окисляют до хромата, нагревая р-р с $(NH_4)_2S_2O_8$; U осаждают в виде $(NH_4)_2U_2O_7$, добавляя к р-ру NH_4OH. Для получения чистых соединений U из водн. р-ра UF_6 и CrF_3 первоначально осаждают смешанный осадок $Cr(OH)_3$ и $(NH_4)_2U_2O_7$ горячим NH_4OH. Его вновь растворяют в разб. H_2SO_4, Cr^{3+} окисляют до 6-валентного и затем вторично осаждают $(NH_4)_2U_2O_7$. Для полного отделения от Si такой осадок растворяют в разб. HCl и частично упаривают. Образующийся осадок SiO_2 отфильтровывают от чистого U-содержащего р-ра.
Л. Херсонская

36774 П. Очистка материалов [окислов урана], содержащих хлориды. Спиглер (Purification of materials containing chlorides. Spiegler Louis) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2759791, 21.08.56

Для очистки от Cl материалов основного характера, напр. окислов U, содержащих хлориды и фториды щел. и щел.-зем. металлов, исходный материал смешивают с в-вом, катион которого образует летучий хлорид, в частности с $(NH_4)_2SO_4$, Fe_2O_3, либо солями 3-валентного Fe; смесь нагревают на воздухе при 600—1000° до полного удаления NH_4Cl либо $FeCl_3$. Пример. 100 ч. материала, содержащего (в %): U 40, F 13, Cl 2,3, Ca + Na 44,7, смешивают с 1 ч. Fe_2O_3 и прокаливают в течение 2 час. при 800°. В полученном продукте Cl отсутствует.
Л. Херсонская

36775 П. Получение тетрагалоидных соединений тория. Уэйнер (Preparation of thorium tetrahalides. Wainer Eugene) [Horizons Titanium. Corp.]. Пат. США 2762684, 11.09.56

Тетрагалоидные соединения Th (I) получают по р-ции между ThF_4 или двойными фторидами Th со щел. металлами (II) и хлоридами, бромидами, йодидами Mg, Ca или Li. Гидратированный фторид Th и соответствующую галоидную соль Mg, Ca или Li смешивают в стехиометрич. соотношении, брикетируют и помещают в графитовый реактор. Шихту обезвоживают в вакууме порядка 200 μ, постепенно поднимая т-ру (при индукционном нагреве) до 350°. Затем реактор заполняют Ar, подачу которого прекращают при т-ре ⩾ 850° (900). Р-ция протекает при включенном вакуум-насосе, отсасывающем испаряющееся I, которое поступает в конденсатор, охлаждаемый водой. По окончании р-ции реактор охлаждают до комнатной т-ры и извлекают из него спеченную смесь безводн. фторидов соответствующих щел. и щел. -зем. металлов. Эту смесь передают на операцию получения II, где фториды взаимодействуют с сульфатом Th в горячем водн. р-ре. Выход I ⩾ 95% в случае применения солей Mg и Li и 85% — в случае солей Ca. Указанный температурный режим обеспечивает проведение процесса в твердой фазе. При повышении т-ры до ~1000° процесс протекает в жидкой фазе. Предпочтительно применение чистых перекристаллизованных реагентов.
Л. Херсонская

36776 П. Способ получения карбида циркония. Шёнлауб (Process for producing zirconium carbide. Schoenlaub Robert A.) [Zirconium Corp. of America]. Пат. США 2756126, 24.07.56

Исходное сырье, содержащее Zr и Ca ($CaO \cdot ZrO_2$, твердый р-р CaO в ZrO_2 или механич. смесь ZrO_2 и CaO) перемешивают с углеродсодержащим в-вом (металлургич. или нефтяной кокс), взятым с небольшим избытком против стехиометрически необходимого для образования карбидов. Смесь нагревают 1 час при 1980° (2200°). Полученную реакционную массу охлаждают, размалывают до крупности — 10 меш и обрабатывают горячей водой, собирая выделяющийся C_2H_2. Остаток промывают водой и затем выщелачивают к-той. Нерастворимый осадок представляет собой практически чистый карбид Zr с содержанием Ca порядка ~0,2%.
Л. Херсонская

36777 П. Получение тетрагалоидных соединений циркония и гафния. Уэйнер (Preparation of tetrahalides of zirconium and hafnium. Wainer Eugene) [Horizons Titanium Corp.]. Пат. США 2762688, 11.09.56

Тетрагалоидные соединения (I) Zr (кроме фторидов) получают по р-ции между комплексными фторцирконатами Na или K (II) либо ZrF_4 и хлоридами, бромидами, йодидами Mg, Ca, Li. Фторид Zr и кристаллогидрат соответствующей галоидной соли Mg, Ca или Li смешивают в стехиометрич. соотношении, брикетируют и помещают в реактор (P). Шихту обезвоживают в вакууме порядка 200 μ, постепенно поднимая т-ру в P до 350°. Затем P заполняют Ar и т-ру повышают выше 600° (800—850). Р-цию ведут при включенном вакуум-насосе, отсасывающем испаряющееся I, которое поступает в конденсационную зону. Из охлажд. P извлекают спеченную смесь безводн. фторидов щел. металла (входившего в состав комплексного фторида) и щел.-зем. металла. Эту смесь возвращают в цикл на операцию получения II, где она взаимодействует в горячем водн. р-ре с сульфатом Zr. Аналогичным способом получают I Hf. Выход I ⩾ 95% в случае применения солей Li и Mg и 85% — в случае солей Ca. Указанный температурный режим обеспечивает проведение процесса в твердой фазе. При повышении реакционной т-ры до т-ры ~1000° процесс протекает в жидкой фазе. Предпочтительно применение перекристаллизованных реагентов.
Л. Херсонская

36778 П. Газовый сорбент, метод извлечения и хранения газа. Диц, Торберн (Gas sorbent and method of gas recovery and storage. Dietz Frederick C., Thorburn Robert C.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2760598, 28.08.56

Одноатомные газы и газообразные галоидные соединения, в частности радиоактивные газы, извлекают из отходов ядерных реакторов, абсорбируя их на соответствующем материале, суспендированном в сжиженном газе. В качестве сорбентов применяют измельченный силикагель, активированный или древесный уголь, суспендированные в жидком H_2, N_2 или в воздухе. По окончании процесса сорбции сжиженный газ испаряют при т-ре выше точки его кипения. Остающийся твердый сорбент содержит практически весь радиоактивный газ, который может храниться в таком виде.
Л. Херсонская

См. также. Метод переработки радиоактивных отходов 36694

ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

Серная кислота, сера и ее соединения

36779. Производство серной кислоты на заводе в Фликсборо (Англия).— (Sulphuric acid production at Flixborough.—), Industr. Chemist, 1957, 33, № 387, 226—235 (англ.)

При реконструкции цеха контактной H_2SO_4 были установлены: вращающиеся печи для сжигания отработанной газоочистительной массы (12 *т/сутки*) и сжигания кека, получаемого при фильтровании расплавленной природной S, содержащего 82% S и 7—8%

битумов; котел-утилизатор Ла-Монта с принудительной циркуляцией; 5-ступенчатый контактный аппарат Chemiebau с выносными теплообменниками и пусковым электроподогревателем и др. оборудование. После 1-й ступени контактирования газы охлаждают добавлением обжигаемого газа, после 2-й — охлаждение ведут в спец. малом котле-утилизаторе и теплообменнике, после остальных ступеней — в теплообменниках. Контактный аппарат снабжен рубашкой, охлаждаемой обжиговыми газами или воздухом. Из отходящих газов SO_2 улавливают конц. р-ром сульфита-бисульфита NH_4; часть р-ра отводят для получения $(NH_4)_2SO_4$ и выделения SO_2. З-д производит также синтетич. NH_3 (с использованием глубокого охлаждения коксового газа) и $(NH_4)_2SO_4$.
Г. Рабинович

36780. **Процессы и установки для регенерации отработанной кислоты. I, II. Слейд** (Processes and plant for spent acid reclamation. I, II. Slade Frank H.), Chem. Prod., 1957, 20, № 8, 317—319; № 9, 370—372 (англ.)

Обзор. Особенности регенерации отработанной в различных произ-вах H_2SO_4. Приведены: схема и описание работы 3-камерного барабанного концентратора (БК) Хемико с подачей топочных газов в 1-ю и 2-ю камеры; данные о расходе тепла в БК на 1 *т* H_2SO_4 различных конц-ий; содержание тумана в отходящих газах при различных условиях работы БК; описание мероприятий для устранения тумана H_2SO_4.
Г. Рабинович

36781 П. **Стабилизация серы. Хеймсон** (Stabilization of sulfur. Haimsohn Jerome N.). Пат. США 2757075, 31. 07. 56

Для уменьшения скорости превращения S, не растворимой в CS_2, в растворимую, добавляют ~ 0,2 вес. % стабилизатора с 4—18 атомами C, имеющего ф-лу $R_1R_2C{=}CH_2$, где R_1 — алкил, алкенил, арил, алкиларил или замещ. арил, R_2 — H или вышеуказанные радикалы. Особенно пригодны α-метилстирол, винилтолуол, стирол, дивинилбензол и *n*-метилстирол. Стабилизатор (чистый или в виде р-ра в CS_2) можно вводить в любой стадии процесса получения нерастворимой S или в готовый продукт, предпочтительно во влажную лепешку на фильтре или в центрифуге, что облегчает промывку сероуглеродом для удаления растворимой S; затем CS_2 выпаривают и продукт сушат. Можно также вводить стабилизатор (легколетучий) в виде паров в сухую нерастворимую S, а также в пары S, или другими способами.
Г. Рабинович

Азотная промышленность

36782. **Синтез цианистого водорода из метана и аммиака с применением псевдоожиженного катализатора. Михаил** (Sunthesa kuanovodíku z methanu a amoniaku s fluidním katalysátorem. Mihail R.), Chem. průmysl, 1957, 7 № 7, 360—362 (чешск.; рез. русск., англ.)

Предложен способ получения HCN, при котором вместо Pt-сетки или Pt на носителе применяют псевдоожиженный катализатор (ПК), для получения которого Al_2O_3, SiO_2, MgO, каолин, бентонит или другие носители пропитывают 10%-ным р-ром $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, прессуют в зерна требуемой величины, сушат и кальцинируют при 1100—1300°. При применении ПК получают газ с содержанием 7,7—7,9% HCN в расчете на сухой газ. Работа с ПК более выгодна, чем с Pt-сеткой, так как в меньшей степени имеет место разложение NH_3 на N_2 и H_2 и % выхода HCN по р-ции выше. ПК регенерируют в том же реакторе нагреванием до 1000—1100°.
И. Елинек

36783 Д. **Исследование кинетики конверсии окиси углерода водяным паром. Бибр Бедржих.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Харьковск. политехн. ин-т, Харьков, 1957

36784 Д. **Абсорбция окислов азота серной кислотой на барботажных тарелках. Сурков Е. И.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгицидам, М., 1957

36785 П. **Способ очистки газообразного аммиака с малым содержанием двуокиси углерода. Видеман** (Verfahren zur Reinigung von wenig Kohlensäure enthaltenden Ammoniakgasen. Wiedemann Otto) [Inventa A.-G. für Forschung und Patentverwertung Luzern]. Швейц. пат. 315312, 29.09.56

NH_3-газ, содержащий <5% CO_2 и пары H_2O, в частности непрореагировавшие газы после синтеза мочевины перед сжижением NH_3, промывают NH_3-водой (I) при т-ре <0°. Поступающий NH_3-газ охлаждают жидким NH_3 и полученную при этом I, насыщ. NH_3, применяют для отмывки CO_2. Из отработанной I при нагревании выделяются NH_3 и CO_2, из смеси которых NH_3 селективно абсорбируют р-ром NH_4-соли, напр. NH_4NO_3. Пример. Газ, содержащий 99,5% NH_3, 0,5% CO_2 (и 40 *г/м³* H_2O-пара), поступает вниз скруббера с 6 колпачковыми тарелками, снабженного хладоизоляцией. Сверху вбрызгивается жидкий NH_3 в таком кол-ве, чтобы газ выходил при т-ре ниже —5°. Выходящая I содержит всю CO_2 в виде NH_4-карбоната или карбамата. При повышении содержания CO_2 (>1%) в поступающем газе на 3-ю тарелку вбрызгивают дополнительно воду.
Г. Рабинович

36786 П. **Получение аммиака из отработанного раствора синтеза мочевины. Кодама, Гото, Комияма, Ота, Касивадэ** [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2367, 11.04.55

Отработанный р-р (после получения $CO(NH_2)_2$ из смеси NH_3 и CO_2 с мол. отношением 4 : 1) направляют в средину дистилляционной колонны, где поддерживают давл. 20 *ат*. NH_3 переходит в верхнюю часть колонны, р-р — в нижнюю часть (флегмовое число 0,8). В верхнюю часть колонны подают 250 *кг/час* воды и отгоняют абсолютно чистый NH_3. Процесс ведут непрерывно в течение 30 дней. NH_3 извлекают полностью; адгезия солей карбаминовой к-ты в насадке отсутствует.
В. Зломанов

36787 П. **Способ получения цианистоводородной кислоты** (Procédé de préparation d'acide cyanhydrique) [Knapsack-Griesheim A.-G.]. Франц. пат. 1110171, 7.02.56

Смесь NH_3 и алифатич. углеводорода с 1—4 атомами C (а также с 1 этиленовой связью) в мол. соотношении 0,5—1,2 (~1) моля NH_3 на 1 *г-атом* C углеводорода пропускают через электрич. дугу в течение 0,001 — 0,00002 (0,0001) сек. с последующим, по выходе из дуги, быстрым охлаждением смеси до т-ры ~ 20°. Установка состоит из: а) 2 (в случае постоянного тока) или 3 (в случае 3-фазного тока) угольных или охлаждаемых металлич. электродов (из которых катодный электрод имеет в центре канал для впуска газовой смеси), заключенных в железный кожух с двойными стенками для охлаждения водой; б) питаемого водой холодильника (напр., типа Либиха) для быстрого охлаждения реакционной смеси; в) фильтрующей колонки с насадкой или стеклянной ватой для задержания сажи; г) питаемой водой или р-ром NaOH промывной колонны с насадкой для улавливания HCN в виде водн. р-ра или р-ра NaCN; д) насосной системы для циркуляции промывной жидкости; е) дозирующего приспособления для ввода свежей промывной жидкости в верхнюю часть колонны. Водн. HCN или NaCN выводится частично из нижней части колонны через сифон. Рекомендуют применять напряжения между электродами ⩾20 *в* и отношение между напряжением (в вольтах)

и силой тока (в *а*) ~1 : 10. Пример. Между 2 угольными электродами (напряжение 32 *в*, сила тока 254 *а*, диаметр отверстия в катоде для впуска газа 8 *мм*, длина дуги 4 *мм* при расходе энергии 8—9 *квт-ч*) каждый час пропускали смесь из 200 *л* NH_3 и 202 *л* CH_4 (при нормальных условиях). Время пребывания смеси в дуге 0,0001 сек. Выход HCN ~ 245 *г/час* (> 99% от израсходованного NH_3). Дана схема установки. Я. Кантор

36788 П. Производство цианистого водорода. Ятани, Котакэ, Нагакава. Японск. пат. 3360, 20.05.55

Смесь CH_4 и NH_3 или других газов, содержащих CH_4 и NH_3 пропускают над катализатором (Al_2O_3 с добавкой 0,1—2,0 мол. % ThO_2) при т-ре ~ 1000° в присутствии соединений S (CS_2 или H_2S). ThO_2 повышает активность и удлиняет срок службы катализатора. Присутствие соединений серы значительно повышает выход HCN. Пример: К 20 *кг* чистого Al_2O_3 добавляют 1,0 мол. % ThO_2. Над катализатором при 800—1000° пропускают CH_4 (180 л/мин.), NH_3 (90 л/мин.) и 0,01—0,10 мол. % H_2S; получают HCN, содержащий H_2. Газы, содержащие S, удаляют обычным способом. Выход HCN по NH_3 80%. М. Гусев

36789 П. Получение цианистого водорода из формамида. Кавагути, Танака [Сёва Денко Кабусики Кайся]. Японск. пат. 9323, 21.12.55

HCN получают дегидратацией формамида в присутствии катализатора (К) — губчатого Ti или соединения Ti. К помещают в реактор, при помощи электрообогрева поднимают т-ру К до 450—600° и пропускают через него пары формамида. Получают HCN, выход которой > 90% (от кол-ва формамида). В. Зломанов

Содовая промышленность

36790. Влияние температуры на выход карбонизации в содовом процессе. Пишингер, Конечный (Wpływ temperatury na wydajność karbonizacji w procesie sodowym. Pischinger E., Koneczny H.), Przem. chem., 1956, **12**, № 11, 629—632 (польск.; рез. русск., англ.)

Определено влияние повышенной т-ры (оптимальная т-ра 26—28°) р-ров на аммиачно-содовый процесс. Проведено исследование возможности компенсировать отрицательное действие повышенной т-ры положительным влиянием увеличения конц-ий NH_4^+ при постоянных парц. давлениях $P (P = P_{CO_2} + P_{NH_3} + P_{H_2O})$ и конц-ии Cl^-. Определена в статич. условиях растворимость $NaHCO_3$ и $NaHCO_3 + NH_4HCO_3$ в водн. р-ре NH_4Cl при 25, 30, 35, 40 и 45°, при *Р-2атм* и начальной конц-ии р-ра NH_4Cl 103 *мг-экв*, в 20 *мл*. Растворимость одного $NaHCO_3$ с увеличением т-ры возрастает (при 25°—19,42 *мг-экв* в 20 *мл*, а при 45° — 26,15 *мг-экв* в 20 *мл*). Растворимость $NaHCO_3$ в смеси с NH_4HCO_3 с повышением т-ры уменьшается, а растворимость NH_4HCO_3 возрастает с 1,04 *мг-экв* в 20 *мл* при 25° до 30,67 *мг-экв* в 20 *мл* при 45°. NH_4HCO_3 оказывает на $NaHCO_3$ высаливающее действие с увеличением выхода р-ции. При 25° добавление NH_4HCO_3 неэффективно. При более высоких т-рах возможно получить выход $NaHCO_3$ в 79—80%. Следует вводить дополнительные кол-ва NH_3 под давлением в карбонизационные колонны. Библ. 7 назв. С. Яворовская

36791 П. Способ разделения ионов К и Na из смеси хлористого натрия и калия с непосредственным получением двууглекислого натрия. Лафон (Procédé de séparation des ions K et Na dans un mélange de chlorures de sodium et de potassium avec obtention directe de bicarbonate de sodium. Lafont Jacques) [Soc. d'Études Chimiques pour l'Industrie- et l'Agriculture]. Франц. пат. 1117260, 22.05.56

100 ч. сильвина, содержащего (в %): KCl 31,5, NaCl 63,6 и нерастворимого остатка 4,9, растворяют в 210 ч. воды при 20°. К р-ру прибавляют 140 ч. двууглекислого изопропиламина и перемешивают 15 мин. Полученный $NaHCO_3$ отфильтровывают, промывают и прокаливают; получают 52 ч. Na_2CO_3. Выход 90% (относительно NaCl). К фильтрату прибавляют 30 ч. KCl и 100 ч. р-ра изопропиламина (содержание амина 91%). Через полученную взвесь пропускают при помешивании газ, содержащий 35% CO_2. Осадок K_2CO_3 отфильтровывают, промывают и прокаливают; выход K_2CO_3, содержащего ~2% Na_2CO_3, 92% относительно KCl. К полученному фильтрату прибавляют 170 ч. насыщ. р-ра NaCl, перемешивают 10 мин. и отфильтровывают полученный $NaHCO_3$. После прокаливания получают 30 ч. Na_2CO_3. Ю. Михайленко

Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

36792. Обезвоживание Саскачеванской глауберовой соли. Томкинс, Спайкер (Dehydrating Saskatchewan Glauber's salt. Tomkins R. V., Spyker J. W.), Canad. Chem. Process., 1957, **41**, № 9, 55—56, 58, 60, 62, 64 (англ.)

Для получения из глауберовой соли безводн. соли и насыщ. р-ра Na_2SO_4 нагревали очищ. декагидрат до т-ры, выше точки перехода (>32°). Плавление декагидрата, содержащего 56,5—59,7% H_2O, проводили при т-ре >43° в деревянном 170-*л* чане, снабженном медным паровым змеевиком и мешалкой, делающей 420 об/мин. Декагидрат загружали в налитый заранее насыщ. р-р Na_2SO_4. Определены общий коэф. теплопередачи, равный ~1140 *ккал/м² час град* при давлении пара 0,14 *ати* и т-ре 100°) и расход тепла на обезвоживание. Накипь, образующаяся на змеевике, очень рыхлая и легко удаляется щеткой или обдувкой. Дальнейшую переработку обезвоженного кека успешно осуществляли в центрифуге. После центрифугирования требовалась лишь незначительная сушка соли. На основании полученных данных предложена технологич. схема. Отмечено, что процесс экономичен при наличии пара низкого давления, в частности применительно к крупномасштабному произ-ву. Библ. 7 назв. Л. Херсонская

36793. Номограмма для определения вязкости водных растворов хлористого натрия. Дейвис (Nomogram: viscosity of aqueous sodium chloride solutions. Davis D. S.), Chem. and Process Engng, 1958, **39**, № 1, 27 (англ.)

36794. Получение гидроокиси магния из рапы с применением карбида кальция. Такасима, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, **2**, № 9, 838—845 (японск.)

36795. Изображение процесса Байера в диаграмме состояния системы $Na_2O - Al_2O_3 - H_2O$. Подгорский (Bayerov proces proizvodnje glinice prikazan u dijagramu aluminatnih lužina. Podhorsky R.), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 11, 211—218 (хорв.; рез. франц., англ., нем.)

На примерах различных модификаций процесса Байера показано, что применение диаграммы состояния облегчает выбор оптимального температурного и концентрационного режима ведения процесса. Графич. результаты сопоставлены с опытными данными. Библ. 23 назв. Л. Херсонская

36796 С. Натрий железистосинеродистый (Ferrokyanid sodný). Чехосл. стандарт, ČSN 684518: 1957

Стандарт на $Na_4[Fe(CN)_6] \cdot 10H_2O$ «чистый» и «чистый для анализа». В. Елинек

36797 С. Раствор технического едкого калия (из поташа) (Hydroxyd draselný technický, roztok (z potaše)). Чехосл. стандарт, ČSN 651330: 1957

Стандарт на технич. р-р KOH (50° Bé), полученный каустификацией гидратированнюго K_2CO_3 (растительного происхождения) гашеной известью. И. Елинек

36798 С. **Таллий сернокислый** (Síran thalný). Чехосл. стандарт, ČSN 685407: 1957

Стандарт на Tl_2SO_4 «чистый» и «чистый для анализа». В. Елинек

36799 С. **Окись свинца** (Kysličník olovnatý). Чехосл. стандарт, ČSN 685148: 1957

Стандарт на PbO «чистую» и «чистую для анализа». В. Елинек

36800 Т. **Химический анализ сурьмы** (Rozbor antimonu). Чехосл. стандарт ČSN 420645, 1957

Стандарт на определение содержания в сурьме: Pb, Cu, As, S, Fe, Zn, Ni и Ag. И. Елинек

36801 П. **Извлечение щелочноземельного металла из смеси его со щелочным металлом. Гирайтис, Томас** (Process for recovering alkaline earth metal from admixture with alkali metal. Giraitis Albert Philip, Thomas Wilford Harold) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2756140, 24.07.56

Смесь щел.-зем. и щел. металла обрабатывают избытком низшего алифатич. спирта (С) в условиях, обеспечивающих селективное растворение щел. металла. Реакционную смесь разбавляют 1,5-кратным объемом инертного по отношению к щел.-зем. металлу разбавителя, имеющего т-ру кипения выше хотя бы на 10°, чем у данного С. Смесь нагревают и выдерживают при т-ре, превышающей т-ру кипения С, с целью его полной отгонки. Из инертной жидкости щел.-зем. металл выделяют фильтрацией или центрифугированием, если алкоголят щел. металла растворяется в этой жидкости. В противном случае разделение твердых компонентов осуществляют с помощью гидроциклона или другого классификатора. При использовании в качестве р-рителя метилового С для разбавления можно применять пиридин, толуол, ксилол, нефтяные погоны, масла и ряд других органич. соединений. Л. Херсонская

36802 П. **Производство перекиси натрия. Клабунде, Янг** (Production of sodium peroxide. Klabunde Walter, Young James H.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США, 2752226, 26.06.56

Предложен усовершенствованный способ произ-ва Na_2O_2. Р-цию осуществляют при тщательном перемешивании в псевдоожиженном слое окислов Na потоком инертного газа (напр., N_2), содержащего от 0,5 до 4% O_2 (1—2,5). Реагирующий материал представляет смесь 50% Na_2O и 50% Na_2O_2 (особенно хорошо идет р-ция при содержании Na_2O_2 90—100%). В измельченную реакционную смесь (РС) добавляют металлич. Na со скоростью, обеспечивающей поддержание т-ры 280—400° (280—350). Кол-во Na в РС по отношению к окислам $<5\%$. Na, реагируя с Na_2O_2, образует Na_2O, которая сейчас же окисляется до Na_2O_2. Na можно вводить в твердом или, что более благоприятно, расплавленном состоянии — в виде мелких капелек или распыляемой струи. Твердый Na можно вносить в зону р-ции вместе с окислами Na, на поверхности которых он распределяется. Поток инертного газа пропускают снизу вверх через слой РС со скоростью $\sim$ 0,3—1,5 *м/сек* (0,4—0,6 *м/сек*) (для обеспечения образования псевдоожиженного слоя при минимуме уноса окислов). Na_2O_2 по мере образования выводят из зоны р-ции. Полученный продукт содержит 97—98% Na_2O_2. Л. Херсонская

36803 П. **Получение натрий-аммоний-тиосульфата. Куронума, Хосино** [Ниссан кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3536, 25.05.55

4 *кг* продажного 60%-ного Na_2S растворяют в воде, добавляют 1,0 *кг* порошка S (чистота 99%), нагревают до 107° и получают р-р Na_2S_2. После полного растворения S р-р охлаждают (при тщательном перемешивании) до комнатной т-ры, добавляют 2,0 *кг* 50%-ного р-ра $(NH_4)HSO_3$ (уд. в. 1,256) до установления pH р-ра 8 (фенолфталеин обесцвечивается). По окончании р-ции получают 2,2 *кг* р-ра, содержащего 24,4% $(NH_4)_2S_2O_3$, 19,1% $Na_2S_2O_3$. М. Гусев

36804 П. **Способ получения хлорноватистого натрия. Накамура, Ватанабэ, Симидзу** [Осака сода кабусики кайся]. Японск. пат. 2617, 21.04.55

242 *г* $Ca(OH)_2$ (чистота 93%) растворили в 700 *г* воды (т-ра 12,5—13,5°) и в течение 49 мин. (1-й этап) пропускали через р-р Cl_2 по 2 *г/мин*, в течение последующих 51 мин. (2-й этап) — по 1—1,5 *г/мин* и в течение последующих 84 мин. (3-й этап) — по 0,5—0,3 *г/мин*. В течение всего времени периодически добавляли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (чистота 42%), причем в начале процесса ее прибавляли 9 раз по 100 *г*, в конце — 1 раз 20 *г*. Т-ра р-ра на 1-м этапе 12,5—13,5°, на 2-м этапе — 13,5—15,5°, на 3-м этапе — 17,5—21,5°. После окончания р-ции выпал осадок $CaSO_4$, который отфильтровывали. К фильтрату, где осталось некоторое кол-во Ca^{2+}, добавили кальцинированную соду и осадили Ca в виде $CaCO_3$. Полученный р-р (1200 *г*, уд. вес при 15° 1,211) имел состав: NaClO 153 *г* (12,65%), NaCl 123,5 *г* (10,20%), $NaClO_3$ 0,6 *г* (0,05%), остальное вода и примеси. В. Зломанов

36805 П. **Способ получения гидроокиси магния. Симада, Осава, Ватанабэ, Йосидзаки** [Сионоги сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2620, 21.04.55

180 *л* водн. р-ра $CaCl_2$ крепостью 25° Bé подогревают до 70°, добавляют 20 *кг* $Ca(OH)_2$ или соответствующее кол-во CaO; смесь перемешивают 5 мин., оставляют в покое на 30 мин., после чего опять перемешивают 1 мин. и оставляют для остывания. Через 24 часа величина кристаллов комплексной соли ($CaCl_2 \cdot 3CaO \cdot 16H_2O$ или $CaCl_2 \cdot CaO \cdot 2H_2O$, или $CaCl_2 \cdot CaO \cdot 5H_2O$) достигает 0,2 *мм*, кристаллы при помощи центробежного сепаратора отделяют от р-ра, сушат и вносят в 85 *л* предварительно подогретого до 90° р-ра рапы (содержащей $MgCl_2$) крепостью 28° Bé. В результате р-ции, после пребывания смеси при т-ре 70° в течение 2 час., получают $Mg(OH)_2$, который отделяют, промывают водой и сушат. М. Гусев

36806 П. **Способ получения раствора хлористого магния, свободного от сульфата и солей калия. Данси** (Process for producing a substantially sulfate-free and potassium-free magnesium chloride solution. Dancy William B.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2758912, 14.08.56

Исходным продуктом служит отбросный фильтрат, получаемый после выделения кристаллич. K_2SO_4 из смеси KCl, лангбейнита и воды. Этот фильтрат, содержащий $MgCl_2$, KCl, NaCl и $MgSO_4$, обрабатывают при т-ре $\sim$ 45—60° (50—55) 20—35%-ным (25—30) р-ром $CaCl_2$. Кол-во применяемого $CaCl_2$ обеспечивает связывание всего находящегося в р-ре SO_4^{2-} в гипс, который в указанных условиях выпадает в осадок в виде крупных, хорошо фильтрующихся кристаллов. К фильтрату, практически не содержащему SO_4^{2-}, добавляют карналлит и выделяют таким образом в осадок до 92% присутствующего в р-ре KCl. Этот осадок, представляющий собой смесь NaCl и KCl, отделяют от р-ра фильтрацией или упариванием. Р-р выпаривают при т-ре его кипения (под атмосферным давлением), в частности при т-ре $\sim$ 70—120° (110—120), до конц-ии $MgCl_2 \sim$ 35—45% (35—40). Эту смесь, сконцентрированную до насыщения бишофитом, охлаждают до т-ры $\sim$30—70° (60—70) и отделяют от нее выпавший осадок карналлита с небольшим кол-вом NaCl и ангидрита. Осадок отфильтровывают и возвращают в цикл на

выделение KCl, а очищ. фильтрат вновь концентрируют при т-ре ~170—190°. Фильтрат, сгущенный до содержания ~ 50—53 вес.% $MgCl_2$, перерабатывают в чешуйки $MgCl_2$. Этот материал в дальнейшем можно прокаливать до MgO при т-ре ~400—700° (650—750). Прокаленный продукт содержит 87% MgO. Извлечение Mg 92,5%. Способ позволяет выделять $MgCl_2$ и KCl из р-ров, содержащих ⩽ 6,5% Mg и 3,2% K. Более конц. р-ры необходимо разбавлять перед обработкой.

Л. Херсонская

36807 П. Извлечение соединений галлия из растворов с весьма малыми его концентрациями. И н а с а к а [Дзайдан Ходзин сэкитан сого кэнкюсё]. Японск. пат. 2261, 5.04.55

К р-рам, содержащим весьма малые кол-ва соединения Ga, добавляют неорганич. соли: гидроокиси этих солей взаимодействуют с органич. и неорганич. соединениями Ga и Ge с образованием осадка. В другом варианте р-ры соединений Ga окисляют, используя в качестве окислителей воздух, озон, H_2O_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ при pH р-ра > 6. В результате окисления соединения Ge и Ga выпадают в виде осадка. Этот осадок обрабатывают органич. или минер. к-тами, сушат, прокаливают при 400—450° и получают золу. Золу обрабатывают HCl и Cl_2. Ge удаляют, остаток фильтруют, экстрагируют и после дальнейшей обработки получают металлич. Ga. Пример. 100 *т* р-ра, содержащего соединения Ga (pH р-ра 8—9), продували в течение 2 час. 5000 *м*³ воздуха, затем добавили 2 *т* 2%-ного р-ра H_2SO_4 (pH р-ра довели до 2—3). Выпавший аморфный органич. осадок черного цвета отфильтровали, высушили, прокалили при 400° и получили 4 *кг* золы. В 1 *кг* этой золы содержалось 0,5—1 *г* металлич. Ga. Через золу пропустили 8 *кг* 31%-ной HCl вместе с хлор-газом, после чего удалили окись Ge с помощью гидролиза и дистилляции. Оставшийся р-р охладили и отделили фильтрованием нерастворимые хлориды металлов. Фильтрат, содержащий хлористый Ga, экстрагировали изопропиловым эфиром и получили чистый хлористый галлий, который обработали вначале HNO_3, затем NaOH; получили гидроокись Ga. Последнюю подвергли электролизу и получили 3,5 *г* металлич. Ga.

В. Зломанов

36808 П. Амальгамы индия с золотом. Б е р н с а й д (Indium-gold amalgams. B u r n s i d e D o n G.) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2767085, 16.10.56

Au значительно повышает качество In-амальгам, которые, кроме того, приобретают более высокую текучесть. Рекомендуют амальгамы, содержащие (в вес. %): In 60—65 (60), Hg 10—20 (20) и Au 15—30 (20). Такие амальгамы пригодны для пайки контактов в полупроводниковых устройствах. Металлы перед растворением в Hg погружают в $(NH_4)HF_2$. Эта операция ускоряет образование амальгамы.

Л. Херсонская

36809 П. Способ производства тетрафторида кремния. Ш е л ь (Verfahren zur Herstellung von Siliciumtetrafluorid. S c h e e l K u r t) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 955588, 3.01.57

Смесь тонкоразмолотых песка и плавикового шпата при т-ре > 500° (700—900°) обрабатывают смесью SO_2 и O_2 или воздуха. Ускорению р-ции способствует присутствие в газовой смеси небольшого кол-ва H_2O, а в шихте — в-в (напр. 1,5% FeO), каталитически действующих на окисление SO_2 до SO_3. Л. Херсонская

36810 П. Приготовление титанатов металлов. М е р к е р (Preparation of metal titanate. M e r k e r L e o n) [National Lead Co.]. Пат. США 2767050, 16.10.56

К 45 ч. горячей 96%-ной H_2SO_4, содержащей 12 ч. $(NH_4)_2SO_4$, прибавляют 6,5 ч. тонкоизмельченной чистой TiO_2. Этот р-р $(Ti(SO_4)_2$ смешивают с р-ром $NiSO_4$, полученным при растворении 31,5 ч. х. ч. $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ в 300 ч. конц. HCl (к-ты). Смесь перемешивают и нагревают до появления паров SO_3. При дальнейшем нагревании из р-ра выделяется плотный кристаллич. осадок двойной соли — $NiTi(SO_4)_3$. Осадок отфильтровывают, промывают разб. HCl, сушат и прокаливают при 1100—1500°. Готовый продукт — $NiTiO_3$ состоит из частиц крупностью 100 + 325 меш. Такой мелкозернистый однородный материал пригоден для изготовления монокристаллов.

Л. Херсонская

36811 П. Титанат бария с повышенной диэлектрической постоянной и пьезоэлектрической чувствительностью; способ его получения. К а л л а х а н (Barium titanate of increased dielectric constant and piezoelectric response and method of producing same. C a l l a h a n R o b e r t M.) [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2777773, 15.01.57

TiO_2 спекают при 1125—1175° в течение 2—4 час. с $BaCO_3$, взятым в небольшом избытке (~0,1 мол.%) против кол-ва, стехиометрически необходимого для образования $BaTiO_3$ (I). В порошкообразную шихту добавляют 0,01—0,04% (0,02) Sb_2O_3. Полученный I, содержащий от 0,01 до 0,1 вес.% Sb_2O_3, имеет диэлектрич. постоянную, равную 2000—2200, и соотношение $\Delta f/f$ (для диска I) от 0,074 до 0,077. Плотность спеченного материала ~ 5,77—5,78 *г/см*³. Л. Херсонская

36812 П. Растворение ферриританатных рудных концентратов с добавкой амина. Г р и ф ф и н, Р о д ж е р с (Dissolution of titaniferous ore concentrates with amine addition. G r i f f i n T h o m a s S., R o d g e r s W a r r e n) [National Lead Co.]. Пат. США 2767053, 16.10.56

Fe-Ti-концентраты (напр., ильменитовый), полученные в результате флотационного обогащения размолотых руд, содержат обычно некоторые кол-ва флотореагентов: анионных агентов, нефтяных и асфальтовых материалов. При сернокислотном разложении таких концентратов происходит сильное вспенивание реакционной массы. Это явление устраняют добавкой к разлагаемому концентрату 0,05—0,2 вес.% амина структуры R(R′)NR″, где R и R′ — насыщ. алкильные радикалы с 12—20 атомами C; R″ — H либо ацильные радикалы насыщ. органич. к-т, содержащие 1—20 атомов C. Рекомендуют диоктадециламин, стеарат дигексадециламмония, диоктадецилстеарамид, пальмитат диоктадециламмония, миристат диоктадециламмония.

Л. Херсонская

36813 П. Способ получения моноокиси титана. С т е й н б е р г, У э й н е р (Method of producing titanium monoxide. S t e i n b e r g M o r r i s A., W a i n e r E u g e n e) [Horizons Titanium Corp.]. Пат. США 2750259, 12.06.56

Пигментную TiO_2 смешивают с элементарным C (ламповая сажа или нефтяной кокс, прокаленный при т-ре > 1300°, величиной частиц < —325 меш.) в соотношении 0,5 ÷ 1 моль на 1 моль TiO_2. Смесь нагревают до 1100—1200° в условиях немедленного отвода образующегося при р-ции CO. Для этого в реакционной камере создают вакуум ~ 50—100 μ рт. ст. После выдержки, конец которой определяют по прекращению выделения CO, в реакционной смеси остается Ti_2O_3, практически свободная от других окислов Ti. 2-ю стадию процесса — восстановление Ti_2O_3 до TiO — ведут при таком же вакууме, как и на 1-й стадии, при 1500—1800° (1700—1750) и эквимолярном соотношении между Ti_2O_3 и C. Такое соотношение обеспечивается эквимолярной шихтовкой TiO_2 и C в исходной смеси, что позволяет переходить ко 2-й стадии, не прерывая процесса. Сырьем для получения TiO_2 также может служить ильменит; при этом кол-во C в исходной шихте увеличивают из расчета восстановления FeO

до Fe. По окончании процесса, проводимого аналогичным образом, реакционную смесь дробят и подвергают магнитной сепарации. Л. Херсонская

36814 П. **Способ получения тонкодисперсного двухлористого титана и двухлористого циркония.** **Штейн, Риккерт, Пипер** (Verfahren zur Herstellung von feinteiligem Titan und Zirkondichlorid. Stein Eberhard, Rickert Hans-Ferdinand, Pieper Gustav) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 963870, 16.05.57

Тонкодисперсные $TiCl_2$ и $ZrCl_2$, свободные от металлич. Ti или Zr, получают восстановлением соответствующих высших хлоридов металлич. Na. С этой целью Na тонко диспергируют (размер частиц $\sim 7\,\mu$) интенсивным перемешиванием при т-ре $\sim 100°$ в инертной жидкости (толуол, парафиновое масло или твердый парафин), куда затем вводят высший хлорид. Т-ру р-ции поддерживают при получении $TiCl_2$ 97—118°, при получении $ZrCl_2$ 130—160°. Пример. К 46 вес. ч. Na в 873 вес. ч. парафинового масла прибавляют после интенсивного перемешивания (30 мин.) 189 вес. ч. $TiCl_4$ в 87 вес. ч. того же масла. Т-ру поддерживают в пределах 97—100°. Полученная суспензия 95—100 вес. ч. $TiCl_2$ может непосредственно применяться в качестве полимеризующего катализатора. Л. Херсонская

36815 П. **Получение двухлористого титана.** **Тадэнума, Икэда, Фудзита** [Сумитомо кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2168, 26.03.56

Титановый скрап (отходы при плавке и прокатке Ti) в смеси с $TiCl_4$ прокаливают в атмосфере Ar при 950—1050° и получают $TiCl_2$. Пример: 30 *г* титанового скрапа (содержание Ti 95—98%) помещают в предварительно высушенный в вакууме реактор (Р). В той части, где находится скрап, т-ру доводят до 1020°, затем в токе Ar в Р подают $TiCl_4$ со скоростью 5 *г/мин*. Образующийся $TiCl_2$ поступает в приемник, находящийся в нижней части Р. После окончания р-ции в приемнике поддерживают т-ру $\sim 400°$ и через $TiCl_2$ пропускают газ Ar, полностью удаляя непрореагировавший $TiCl_4$. Полученный $TiCl_2$ имеет черный цвет, по виду похож на каменноугольный деготь, устойчив. Состав его 40,15% Ti и 59,62% хлора. В. Зломанов

36816 П. **Очистка тетрахлорида титана.** **Стамбо** (Process for purifying titanium tetrachloride. Stambaugh Edgel P.) [National Lead Co.]. Пат. США 2754256, 10.07.56

Очистка технич. $TiCl_4$ **(I)** заключается в удалении большей части примесей и главным образом V, содержание которого снижают до 0,0001—0,0003% (к весу I). I смешивают с жидким хлорированным алифатич. углеводородом **(II)**, содержащим в молекуле $\geqslant 5$ атомов С и $\geqslant 1$ атома Cl. Предпочтительны II, содержащие 5—60 вес.% Cl; применяют хлорированные парафины, дихлорпентан, лаурилхлорид и цетилхлорид. Смесь нагревают в аппаратуре с обратным холодильником до т-ры между 65° и т-рой кипения. Кол-во добавляемого **II** зависит от содержания V (при 0,04—0,5% V добавляют 0,01—1% **II**); время нагревания уменьшают (от нескольких минут при т-ре кипения до 12—18 час. при 65°) с повышением т-ры. Л. Херсонская

36817 П. **Извлечение германия из скрапа.** **Харнер, Трейхин** (Recovery of germanium from scrap materials. Harner Harold R., Trahin Dwight S.) [The Eagle-Picher Co.]. Пат. США 2767052, 16.10.56

Для получения $GeCl_4$ **(I)** из Ge-Fe-скрапа, содержащего GeO_2, исходный материал предварительно восстанавливают в атмосфере H_2 при т-ре $\sim 650°$. При этом частицы Ge расплавляются и коалесцируют; после охлаждения Ge легко отделяют от образующегося шлака. Процесс хлорирования (избытком Cl_2) такой Ge-заготовки сильно экзотермичен и потому почти неуправляем. Обработку Ge проводят при 400—500° недостаточным для образования **I** кол-вом Cl_2. В таких условиях наряду с **I** образуется **II**, легко конденсирующийся вне реакционной зоны, где поддерживают т-ру выше т-ры конденсации **I**. Затем **II** обрабатывают дополнительным кол-вом Cl_2, переводя в **I**. Пример. 930 *г* сухого шлама, содержащего 74,5% Ge, загружают в кварцевую лодочку и выдерживают при 650° до прекращения выделения H_2O. Затем т-ру повышают до 1050° и через 30 мин. обогрев выключают. Лодочку охлаждают до 200° в токе H_2. В результате такой обработки получают 684,6 *г* загрязненного Ge и 168,4 *г* шлака. Последний удаляют, а металлич. Ge помещают в трубчатую печь, в которую пропускают Cl_2. Электрообогрев выключают при 400° и одновременно уменьшают подачу Cl_2. **II** осаждается в конденсаторе с воздушным охлаждением. Т-ру в реакционной зоне постепенно снижают до 300°, р-ция хлорирования замедляется и появляется избыток Cl_2. Этот избыточный Cl_2 переводит **II** в **I**, который удаляют из конденсатора. Л. Херсонская

36818 П. **Комплексные фторсодержащие соли двухвалентного олова.** **Брус** (Stannous fluoro complex salts. Bruce William F.) [American Home Products Corp.] Пат. США 2749213, 5.06.56

Получены новые соединения с эмпирич. ф-лой $Sn(RNH_3)_mF_nX \cdot pH_2O$, где $R - H$, низшая алкил-, арил-алкил- или фенилгруппа; $X - Cl$ или Br, а $m = 2$, $n = 3$, $p = 1$, если $R - H$; и $m = 1$, $n = 3$ и $p = 3$ — в остальных случаях. Получены следующие соединения: $Sn(NH_4)_2 \cdot F_3Cl \cdot H_2O$; $Sn([n{-}C_5H_{11}][CH_3]CHNH_3)F_2Cl \cdot 3H_2O$; $Sn(C_6H_5CH_2NH_3)F_2Cl \cdot 3H_2O$ и $Sn(NH_4)_2F_3Br \cdot H_2O$. Для получения таких соединений смешивают р-р соответствующей галоидной соли Sn^{2+} **(I)** ($SnCl_2$, $SnBr_2$) с р-ром фтористого аммония или амина) **(II)**. Применяются ароматич. или алифатич. амины, за исключением слабощел. или содержащих кислотные радикалы. 10—50%-ные (по весу) р-ры **I** и **II** готовят на освобожденной от O_2 воде, и р-цию ведут в закрытом сосуде в защитной атмосфере инертного газа, предпочтительно при комнатной т-ре. Прореагировавшую смесь охлаждают до т-ры $\sim 5°$. Полученный белый кристаллич. осадок фильтруют, промывают небольшим кол-вом холодной воды и сушат. Л. Херсонская

36819 П. **Способ производства порошкообразного металлического ниобия.** **Быховский** (Process for the manufacture of particulate metallic niobium. Bichowsky Foord von). Пат. США 2761776, 4.09.56

Nb_2O_5 тщательно смешивают с Ni_2O_3 в весовом соотношении $\sim 1:2$ и С-содержащим агентом, взятым в кол-ве, эквивалентном половине связанного с Ni кислорода. Смесь гранулируют и помещают в трубчатую печь, где при т-ре $\leqslant 700°$ (в течение ~ 2 час.) полностью удаляют С в токе N_2 или другого инертного газа. Эта операция придает пористость массе, которую после повышения т-ры до 900—1200° восстанавливают в токе H_2 в течение $\leqslant 4$ час. Полученный губчатый материал, состоящий из металлич. Nb и Ni, быстро охлаждают в токе H_2 и, поместив в другой аппарат (без контакта с воздухом), обрабатывают током CO при т-ре $\sim 50°$. Оставшийся после удаления $Ni(CO_4)$ порошкообразный Nb высокой чистоты пригоден для целей порошковой металлургии. Помимо окислов, в качестве исходных материалов могут применяться $Ni(OH)_3$ и гидратированная ниобиевая к-та в молярном соотношении 2 : 1 в смеси с 1/6 моля С. Возможно применение избытка $[2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O]$, Nb_2O_5 и р-ра $(NH_4)_2CO_3$ в качестве С-содержа-

щего агента, а также [$2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 4H_2O$], Ni_2O_3, Nb_2O_5 и C в весовом соотношении 2,5 : 1 : 1 : 1.
Л. Херсонская

36820 П. Очистка безводного фтористого водорода. **Уайнмейр** (Purification of anhydrous hydrogen fluoride. Weinmayr Viktor) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2777754, 15.01.57

Безводный HF, содержащий в качестве примеси до ~1% SO_2, контактируют с неорганич. окисляющим агентом при 20—200° и давлении, обеспечивающим наличие жидкой фазы. Кол-во окисляющего агента (MnO_2, $KMnO_4$, хлораты, хроматы, бихроматы, перекиси Na и K) должно быть не менее стехиометрически необходимого для полного окисления всего присутствующего SO_2 в SO_3. Ускорению процесса окисления способствует интенсивное перемешивание и применение более высоких т-р (в указанном интервале). Получающаяся SO_3, вероятно, образует с HF фторсульфоновую к-ту, которая легко отделяется при дистилляции смеси. Пример. 120 ч. безводн. HF, содержащего 0,256% SO_2, обрабатывают в стальной бомбе 0,7 ч. $Na_2Cr_2O_7$ при 80° в течение 4 час. В полученном после р-ции HF SO_2 не был обнаружен. Л. Херсонская

36821 П. Способ образования сульфата марганца. **Скотницкий, Ешка** (Sposób wytwarzania siarczanu manganawego. Skotnicki Jerzy, Jeszka Jeremiasz) [Spółdzielnia Pracy «Hydrochemia»]. Польск. пат. 39526, 25.01.57

Предложен способ получения $MnSO_4$ (I) из MnO_2 (II) и H_2SO_4 (III) с примесью измельченных органич. в-в, отличающийся тем, что процесс протекает самопроизвольно за счет использования теплоты экзотермич. р-ции образования I. Вместо конц. III можно пользоваться разб. с конц-ией > 40%. С. Яворовская

36822 П. Способ выщелачивания сульфида железа из глин и минералов. **Шабейкер** (Method of leaching iron sulfide from clays and minerals. Shabaker Hubert A.) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2754273, 10.07.56

Минерал или глину очищают от сульфида Fe 4-стадийной кислотной обработкой с промыванием водой после каждой стадии (С) кислотного выщелачивания (КВ). Продолжительность КВ, как и промывания водой на каждой С, ≥4 час. На 4-ю, последнюю, С КВ подается свежая конц. HCl (к-та), а на 4-ю С промывания — чистая промывная вода. К-ту и воду после каждой С обработки подают соответственно на предыдущую С; материал таким образом обрабатывают к-той все возрастающей чистоты. Из 1-й С КВ отводится отбросная к-та. Водн. р-р после промывания водой на 1-й С используется для разбавления чистой конц. к-ты, поступающей на 4-ю С КВ. К-ту разбавляют до содержания HCl ≤ 25 (10—15) вес.%. Процесс ведут при т-ре ≤ 32° (~10). Перколяционное перемешивание исключает перегревы за счет тепла р-ции, которые могут привести к заметному растворению глинозема в к-те. Л. Херсонская

36823 П. Фотоэлементы. **Трейнор** (Phote-electric cells. Trainor A.) [Mullard Radio Valve Co., Ltd]. Англ. пат. 735903, 31.08.55

Нанесение слоя PbS на соответствующую подложку фотоэлемента осуществляется погружением этой подложки в р-р $Pb(CH_3COO)_2$ (I), содержащей тиомочевину (II) и гидразин (III) или водорастворимое соединение III (гидразингидрат или фенилгидразин), не осаждающее Pb из р-ра. Затем к р-ру добавляется водн. р-р гидроокиси щел. металла. В частности, при нанесении покрытия на стеклянную поверхность ее на 5 мин. погружают в р-р, содержащий **I, II и III**, и после добавления NaOH обработку продолжают еще 9 мин. Затем поверхность промывают $(NH_4)_2S$, дистил. водой, сушат и выдерживают на воздухе 16 час. при 90°. Кол-во **III** или его соединения составляет 0,5—7,5 моля на 1 моль **I**. Л. Херсонская

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

36824. Производство азотных продуктов филиалами различных фирм в бассейне Норд и Па-де-Кале (Франция).— (La production des produits azotés par les filiales du Bassin.—), Mines, 1957, **12**, № 3, 288—290 (франц.)

Обзор. Указаны з-ды, получающие NH_3 (на базе коксового газа) и N-удобрения (45 и 31% соответственно всей продукции Франции в 1956 г.), а также различные органич. продукты. Г. Рабинович

36825. Производство удобрений из сульфата аммония. **Кавасаки**, Chemistry (Japan), Кагаку, 1957, **12**, № 9, 674—680 (японск.)

36826. К вопросу организации термофосфатного производства в стране. **Людоговский Г. И., Бектуров А. Б.**, Тр. Ин-та хим. наук. АН КазССР, 1957, **1**, 37—41

36827. Возможность получения побочных продуктов при производстве фосфорных удобрений разложением природного фосфата. **Цоуфалик, Одегнал** (K možnostem získávání vedlejších produktů při výrobě fosforečných hnojiv rozkladem fosfátů. Coufalík F., Odehnal M.), Chem. průmysl, 1957, **7**, № 9, 465—469 (чешск.; рез. русск., англ.)

Установлено, что при произ-ве преципитата методом азотно-кислотной экстракции кольского апатита лучшим способом выделения F в виде Na_2SiF_6 является осаждение с помощью $NaNO_3$; последний берут в кол-ве 12—20 вес. ч. на 100 ч. апатита. Выход F составляет 58—76% от содержания его в апатите. Осаждение Na_2SiF_6 при произ-ве удобрения типа нитрофоски нецелесообразно. Доказана возможность получения концентратов F и редкоземельных элементов путем предварительного осаждения их из р-ра, полученного при азотно-кислотной экстракции, и последующего селективного разложения осадка с помощью разб. HNO_3. Библ. 20 назв. Е. Бруцкус

36828. Получение бесхлорных сложных удобрений. **Мельник Б. Д.**, Хим. пром-сть, 1957, № 6, 330—333

Предложена следующая схема произ-ва: H_2SO_4 (с избытком) и KCl подают в реактор-смеситель, где при 80° выделяется HCl, используемый для получения HCl (к-та) или для других целей. H_2SO_4, содержащую кислый K-сульфат, разбавляют до конц-ии ~40% H_2SO_4 и подают на экстракцию природного фосфата. Полученную пульпу после добавления ингибитора ретроградации P_2O_5 (стабилизатора) насыщают NH_3 до pH > 8 и обрабатывают р-ром $(NH_4)_2CO_3$ для конверсии гипса в $(NH_4)_2SO_4$ и $CaCO_3$, смешивают с ретуром и гранулируют. Продукт состоит из $CaHPO_4$, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ и $CaCO_3$ и содержит 29% $N + P_2O_5 + K_2O$ в соотношении 1 : 1,5 : 1. Приведены материальный расчет произ-ва и технико-экономич. показатели. При более сложном варианте процесса и получении удобрения, не имеющего балласта ($CaCO_3$) и содержащего ~40% $N + P_2O_5 + K_2O$ в соотношении 1 : 1 : 1, в том числе P_2O_5 в водорастворимой форме, предлагается одновременно с конверсией гипса конвертировать $CaHPO_4$ в моно- и диаммонийфосфаты и $CaCO_3$. Последний отфильтровывают, а фильтрат смешивают с ретуром и гранулируют или высушивают в распылительной сушилке. Е. Бруцкус

36829 К. Фосфорная к-та, фосфаты и фосфорные удобрения. **Ваггаман В.** Перев. с англ. М., Госхимиздат, 1957, 724 стр., ил., 30 р. 90 к.

36830 С. **Удобрение «Витагум»** (Hnojivo «vitahum» (rašelinové organicko-minerální). Чехосл. стандарт 683096, 1957

Стандарт на органо-минер. удобрение на основе торфа, имеющее примерный состав (в %): вода $\leqslant 45$, органич. в-ва $\geqslant 20$, $N \geqslant 1$, $P_2O_5 \geqslant 0{,}9$, $K_2O \geqslant 0{,}7$, $CaO + MgO \geqslant 5$, нерастворимый остаток $\leqslant 15$. Процент содержания гуминовых в-в должен быть $\geqslant 50$. И. Елинек

36831 П. **Обработка почвы солями аммония «зеленых» сульфокислот.** Хецел (Soil treatment with green sulfonic acid ammonium salts. Hetzel Stanford J.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2754189, 10.07.56

Описывается применение NH_4-солей к-т, полученных сульфированием нефтяных фракций, предпочтительно легких, так как в этом случае соли содержат относительно больше N. Эти соли способствуют росту растений ввиду наличия N, а также ввиду их смачивающего действия в почве. Их можно вводить в почву в сухом виде, в р-ре, в смеси с гербицидами, пестицидами и т. п. Пример. Нафтеновое смазочное масло сульфируют SO_3-газом, разб. N_2, отделяют слой кислого гудрона, нейтрализуют его NH_3. Обезмасливают с помощью изооктана и сушат. Продукт представляет собой коричневый порошок, содержащий 3,56% N. Г. Рабинович

36832 П. **Производство удобрения.** Барнс (Fertilizer manufacture. Barnes Marion D.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2753252, 3.07.56

Природный фосфат, содержащий 34,4% P_2O_5 (40 ч.), разлагают $\geqslant 60\%$-ной HNO_3 (60 ч. 70%-ной) в течение 30 мин. без подогрева, далее подогревают до 30—40°, отфильтровывают (при желании) нерастворимый остаток, выпаривают фильтрат досуха, а затем нагревают при 180—190° для удаления кристаллизационной воды, охлаждают, смешивают с безводн. NH_3 (200 ч.) и получают смесь р-ра $Ca(NO_3)_2$ в NH_3 с нерастворимыми в NH_3 фосфатами. Последние отфильтровывают и сушат; полученное удобрение содержит всю P_2O_5 в цитратнорастворимой форме (39,7%), в том числе следы водорастворимой P_2O_5. Р-р $Ca(NO_3)_2$ в NH_3 обрабатывают водн. р-ром $(NH_4)_2CO_3$, отфильтровывают осадок $CaCO_3$ и получают водн. р-р $NH_3 + NH_4NO_3$, из которого приготовляют N-содержащий р-р. Можно также из р-ра $Ca(NO_3)_2$ в NH_3 испарить, а затем уловить NH_3; в этом случае остаток $Ca(NO_3)_2$ растворяют в воде, обрабатывают $(NH_4)_2CO_3$, отфильтровывают $CaCO_3$ и получают водн. р-р NH_4NO_3, который можно использовать для улавливания NH_3 и приготовления N-содержащего р-ра. Приведена схема. Е. Бруцкус

36833 П. **Обесфторивание фосфатных материалов.** Арчер (Defluorination of phosphatic materials. Archer James R.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2759795, 21.08.56

Водную вытяжку суперфосфата, содержащую 12—30% P_2O_5 с соотношением молей $CaO : P_2O_5 \approx 0{,}85$, смешивают с H_2SO_4 для получения р-ра с соотношением молей $CaO : P_2O_5 = 01 \div 0{,}6$ $(0{,}3 \div 0{,}5)$ (это улучшает последующее выделение F) и отделяют осадок Ca-сульфата. Полученный р-р нагревают 1—3 часа при 100—200° (150—180°) для выделения F, выпаривают р-р досуха и получают продукт, содержащий ~62% P_2O_5 и < 0,05% F. По другому варианту к р-ру добавляют воду до достижения конц-ии 55—60% P_2O_5 и известь в кол-ве, необходимом для получения $CaHPO_4$. Этот продукт после сушки содержит 45—50% P_2O_5 и < 0,05% F и пригоден в качестве кормовой добавки. Е. Бруцкус

36834 П. **Способ обесфторивания растворов фосфатов.** Ле-Барон (Process for defluorinating phosphate solutions. Le Baron Ira M.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2761775, 4.09.56

Р-р, содержащий F и $\geqslant 12{,}3\%$ P_2O_5, напр. полученный выщелачиванием суперфосфата водой при 72—82° и содержащий 20—40% твердых в-в, в том числе 12,3—22% P_2O_5 (мол. соотношение $CaO : P_2O_5 = 0{,}4 \div 0{,}75$), смешивают при 40—65° с пористым известняком типа калькаренита, взятым в кол-ве 3—8 вес. ч. на 100 ч. р-ра. При этом большая часть известняка растворяется и почти весь F осаждается. Осадок, содержащий миним. кол-во P_2O_5, отделяют от маточного р-ра. Из последнего можно получить $CaHPO_4$, содержащий < 0,1% F; он может быть использован в качестве кормовой добавки. Е. Бруцкус

36835 П. **Способ получения удобрений, содержащих калий, фосфорную кислоту и азот.** Бюхнер (Verfahren zur Herstellung von Kali, Phosphorsäure und Stickstoff enthaltenden Düngemitteln. Büchner Karl) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 965332, 6.06.57

Суперфосфат смешивают при нагревании со смесью р-ра KNH_4SO_4 (I) и $CaCO_3$, осажденного при действии NH_3 и CO_2 на суспензию KCl и $CaSO_4$ в насыщ. р-ре $K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$. Полученный при смешении осадок Ca-сульфата применяют вновь для получения I из KCl, а р-р, содержащий KNH_4HPO_4, перерабатывают в удобрение, к которому для достижения желательного соотношения N : P : K можно добавить I и (или) NH_4NO_3. Пример. Сначала из KCl и осажденного Ca-сульфата получили сингенит ($CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$), который в насыщ. р-ре $K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$ конвертировали в I и $CaCO_3$. Из полученного р-ра взяли 315 *г* KNH_4SO_4 и разделяли его на 3 порции: две по 77 *г* и одна 161 *г*. Затем перемешали 400 *г* суперфосфата (72,5 *г* P_2O_5) с 77 *г* I (23,6 *г* K_2O и 9,15 *г* N) в 1000 *г* воды в течение 2 час. при 50—60°; остаток отфильтровали и промыли 300 *мл* воды. К маточному р-ру и промывным водам (всего 1030 *мл*) добавили 77 *г* I и 40 *г* $CaCO_3$ и нагрели смесь до кипения, причем выделилась CO_2; затем смесь выпарили досуха и получили негигроскопичную смесь, содержащую (в %): N 7,6, P_2O_5 37,6, K_2O 25,4. К последней добавили остальные 161 *г* I и 115 *г* NH_4NO_3 и получили 460 *г* удобрения, содержащего (в %): N 15, P_2O_5 15, K_2O 21. Е. Бруцкус

36836 П. **Способ гранулирования удобрений.** Шмитт (Verfahren zum Granulieren von Düngemitteln. Schmitt Ludwig) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 956959, 24.01.57

Способ отличается тем, что при гранулировании N-, P-, K- и NPK-удобрений слой материала толщиной 1—2 *см* смешивают или опрыскивают при встряхивании небольшим кол-вом водн. р-ра полимера или сополимера этиленкарбоновых к-т или их солей (за исключением полиакриловой и полиметакриловой к-т и их солей, применение которых было предложено ранее). Особенно пригодны: сополимеры акриловой, метакриловой, малеиновой, кротоновой, итаконовой к-т с производными указанных к-т, напр. эфирами, амидами или нитрилами, со стиролом и его гомологами, с виниловыми эфирами, с ненасыщ. галоидопроизводными и т. д.; компоненты берут в таком соотношении, чтобы получались хорошо растворимые в воде сополимеры или их соли. Особенно пригодны соли с двумя катионами, напр. Na-NH_3, Na-Ca и т. д. Пример. 1 *т* NPK-удобрения смешивают со 100 *л* 0,8%-ного р-ра NH_4-Na-соли сополимера метакриловой к-ты (70%) и стирола (30%). Полученные удобрения стабильны в почве и хорошо усваиваются растениями; они разрушают мешки значительно меньше, чем удобрения, полученные без указанных добавок. Е. Бруцкус

36837 П. **Синтетические цеолиты для улучшения структуры почвы и повышения эффективности товарных удобрений.** Зейферт, Ломан (Synthe-

tische Zeolithe zur Bodenverbesserung und Verbesserung des Potentials von Handelsdüngemitteln. Seifert Ernst, Lohmann Heinz). Пат. ФРГ 1001295, 4.07.57

Синтетические цеолиты с различным восстановительно-окислительным потенциалом отдельных частиц смешивают с удобрениями или получают их одновременно с произ-вом удобрений. Применение таких смесей улучшает структуру почвы и повышает эффективность удобрений. Пример. Суспензию 10 ч. $CaCO_3$ и 10 ч. $MgCO_3$ в 70—80 ч. воды смешивают со смесью K- и Na-жидкого стекла (65 ч. и 35 ч. соответственно). К полученному золю добавляют суспензию 10 ч. гипса для осаждения геля-цеолита, который затем сушат при умеренной т-ре. 2-й золь получают аналогично 1-му, но для осаждения применяют 4 ч. гипса и 6 ч. кизерита. Смесь двух гелей (1 : 1) смешивают с NPK-удобрением в соотношении 0,4—0,7 : 1. Г. Рабинович

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

36838 П. Фторидные люминесцентные материалы. Линд (Fluoride phosphors. Lind Edward L.) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2757144, 31.07.56

Люминесцентный материал (ЛМ) с синим свечением и длительным послесвечением при возбуждении электронами, применимый для экранов радиолокационных и телевизионных электроннолучевых трубок, представляет собой фторид Ca и Be, активированный Mn. Шихту для ЛМ готовят, добавляя к смеси 10 *г* $CaCO_3$, 2,5 *г* BeO, 0,033 *г* Mn (в виде MnF_2) и большой избыток 50% водн. р-ра HF. Полученную смесь быстро упаривают при 125—150°; высушенный остаток смачивают р-ром HF для превращения во фтористые соединения возможных продуктов гидролиза и сушат без нагревания. Сухую шихту помещают в угольный тигель (или прокаливают в атмосфере H_2, HF, CO или N_2), закрывают его для предотвращения окисления и прокаливают 1 час при 750°. Полученный ЛМ размалывают до необходимой величины зерна и перепрокаливают в течение 30 мин. при 700°. ЛМ имеет состав: $CaF_2 \cdot BeF_2 \cdot 0{,}006$ Mn с максимумом катодолюминесценции при 4750 A и цветом, отвечающим координатам $x = 0{,}104$, $y = 0{,}140$ на цветовом треугольнике МКО. Кристаллы имеют тетрагональную структуру циркона. До 25 мол.% Ca в ЛМ можно заменить на Mg, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg или Ra. В случае введения 5 мол.% Cd выход свечения увеличивается на 30%. Кол-во Be может быть 0,01—9 (1,0) молей на 1 моль CaF. Конц-ия Mn 0,0006—0,12 (0,006) моля на 1 моль CaF_2. Шихту можно готовить как из заранее полученных фторидов, так и из окислов или карбонатов. ЛМ наносят на экран электроннолучевой трубки осаждением из водн. суспензии или суспензии в ацетоне или метаноле с последующим обжигом в течение 0,5 часа при 350° с поддувом сухого воздуха и получасовой откачкой при 350° в течение 0,5 часа. ЛМ можно также наносить напылением или обливом. Б. Гугель

36839 П. Изготовление люминесцентных материалов с применением боратов некоторых металлов. Уэхара, Обуя, Тосима [Токио Сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 3212, 14.05.55

Смешивают (в молях): $Ca(NO_3)_2$ 0,95—0,05; $Sr(NO_3)_2$ 0,05—0,95; борной к-ты 1,0; $(NH_4)_2WO_4$ 0,2; PbF_2 0,2 и добавляют дистил. воду. После перемешивания смесь высушивают при 150—200°, затем измельчают и прокаливают в электропечи при 900—950° 30 мин., оставляют для охлаждения и вновь измельчают. Порошок снова обжигают в электропечи при 900—950° в течение 1 часа. Продукт обладает темно-голубой люминесценцией, значительно более интенсивной (на 50—100%), чем люминофоры, содержащие $CaWO_4$. В. Зломанов

36840 П. Получение люминесцентных материалов. Нисикава [Кабусики кайся симадзу сэйдзосё]. Японск. пат. 5317, 30.07.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 21, 16116 (англ.)]

$CaWO_4$, содержащий 0,1—50 вес. % K-галогенида, за исключением KJ, или K_2SO_4, нагревают несколько часов при 600—1200°. Г. Рабинович

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

36841. Изучение активированных силикатов магния. Муротани (Murotani Hiroshi), Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 2, 97—101 (японск.; рез. англ.)

Активированные силикаты Mg (I) широко применяются в качестве сорбентов и катализаторов. Изучены условия получения высокоактивных I. Сорбционная способность I ($x\,MgO \cdot y\,SiO_2 \cdot z\,H_2O$) зависит от их структуры и способа приготовления. Соединения с мол. соотношением $MgO : SiO_2 = 1 : 40 - 1 : 20$, получаемые обычно из р-ра соли Mg и силиката Na (II), хорошо адсорбируют такие органич. р-рители, как бензол, эфир и ацетон. I с мол. отношением $MgO : SiO = 2 : 3$ обычно адсорбируют метиленовый синий. Активность таких I сильно повышается, если они получены новым 2-стадийным способом. Вначале из р-ра соли Mg и II получают более основное соединение, которое затем разлагают к-той до соотношения $MgO : SiO_2 = 2 : 3$. Л. Херсонская

36842. Влияние предварительной сушки алюмогеля на его каталитическую активность. Кагами (Kagami Kenkichi), Токё когё сикансё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1957, 52, № 3, 111—113, xi (японск.; рез. англ.)

Алюмогель (I), являющийся дегидратирующим катализатором, полученный в результате обменного разложения, обычно очень плохо промывается и при этом теряет часть своей активности. Установлено, что I легко очищается от примесей, если непосредственно после получения его подсушивают и затем обрабатывают водой. Катализатор, полученный таким способом, обладает очень высокой и устойчивой активностью. Предполагается, что эти характерные свойства вызываются особой структурой решетки геля, которая образуется в процессе сушки. Л. Херсонская

36843. Влияние давления прессования на механическую прочность и активность катализаторов. Сигов С. А., Лейкин З. М., Ибрагимов Ю. И., УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 10, 31—34 (рез. узб.)

Определено, что с повышением давления прессования происходит упрочнение гопкалитового катализатора, причем до давл. 1000 *кг/см²* разрушающая нагрузка возрастает быстрее, чем давление прессования, а начиная с 1000 *кг/см²* — пропорционально ему и выражается ур-нием $\sigma = 41{,}826 + 0{,}084626\,p$, где σ — разрушающая нагрузка, *кг/см²*; p — давление прессования, *кг/см²*; с повышением давления прессования активность катализатора повышается вначале почти линейно с давлением, а начиная с давл. 1000 *кг/см²*, рост активности резко снижается; она остается почти постоянной до давл. 5000 *кг/см²*, после чего наступает заметное снижение её. Таким образом, повышение активности катализаторов с прессованием рассматривается как результат изменения насыпного веса (изменения массы в единице объема). Так как изменение насыпного веса зависит от состава и свойств входя-

щих компонентов, то для каждого катализатора должен существовать свой оптимум давления прессования, который пока еще может быть определен только экспериментально. Библ. 9 назв. Н. Ширяева

36844 П. Получение **катализаторов, содержащих окись алюминия, для конверсии углеводородов** (Processes for producing alumina containing materials) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 719723, 8.12.54

Для получения катализаторов из смеси гелей Al_2O_3 и других окисей металлов сплав Al с другими металлами (Zn, Cr, Mg) вводят в р-цию при 170—200° с обезвоженным фенолом или крезолом в присутствии J, $AlCl_3$ или солей Hg (лучше $HgCl_2$). Получают смешанные феноляты и крезоляты, которые подвергают гидролизу с образованием смеси гелей, отделяемых затем от регенерированных фенолов и крезолов. Последние можно снова использовать для приготовления гелей. Гидролиз можно проводить при 0 ÷ 260° водяным паром, гидрогелем или гидрозолем SiO_2 или водн. р-ром соединений, входящих в состав катализатора. Смесь гелей до сушки можно также пропитывать р-ром соединений, входящих в состав катализатора, напр. $(NH_4)_2MoO_4$ и H_2CrO_4 В состав катализаторов можно вводить MgO и окиси металлов VI группы. Пример. Катализатор, приготовленный данным методом, имеет состав (в вес. %): ZnO 40, Al_2O_3 49, окиси Mo 11; в одном из примеров указано, что свежеприготовленный гель перед пропиткой размалывают с CH_3COOH. Катализатор применяют для очистки лигроина гидрированием. В. Кельцев

36845 П. Производство **гамма-модификации окиси алюминия. Динуидди, Миллиган, Мозесман** (Production of gamma alumina. Dinwiddie James A., Milligan Winfred O., Moses-man Max A.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2749216, 5.06.56

Металлический Al обрабатывают алифатич. спиртом (СП), содержащим в молекуле 5 ÷ 8 атомов С (напр., амиловым СП). Для получения моногидрата гамма-модификации окиси Al (I) алкоголят Al (II) гидролизуют водой или, предпочтительно, водяным паром. Гидролиз проводят при т-ре между т-рой кипения воды и 150° в гидролизно-дистилляционной зоне (ГДЗ). Продолжительность контактирования II и I с водой < 30—45 (15—30) мин. Избыток водяного пара вместе с отгоняющимся СП непрерывно выводят из ГДЗ и направляют в зону сепарации, из которой, после разделения фаз, СП возвращают на 1-ю стадию процесса. Суспензия II в СП, получаемая в ГДЗ, поступает в отстойник, где отделяется большая часть СП. Выделение II заканчивается на барабанном вакуум-фильтре. После промывки водой II подсушивают при 110° и продукт обезвоживают при 315—870°. Приведена схема процесса. Л. Херсонская

36846 П. Получение **силикагеля, используемого в адсорбентах и катализаторах. Мата** [Тиёда како кэнсэцу кабусики кайся]. Японск. пат. 2363, 11.04.55

1 *кг* рисовой соломы (можно пшеничной или ячменной, или листьев бамбука и т. д.) промывают водой и удаляют пыль и кусочки земли, затем солому в течение 2 час. обрабатывают водой при 100°, воду отделяют, удаляя вместе с ней растворенные органич. и неорганич. в-ва, а солому обрабатывают разб. H_2SO_4. После этого солому вновь промывают водой, сжигают в течение 3 час. при 600° и получают 120 *г* белого порошка золы состава (в %): SiO_2 99,98, CaO 0,01, MgO 0,00; Fe_2O_3 0,02 и Al_2O_3 0,004. 1 *г* такого силикагеля поглощает 0,3014 *г* воды против 0,1462 *г* воды, поглощаемой одним 1 *г* обычного силикагеля. В. Зломанов

36847 П. **Способ получения катализатора из активированного угля и сулемы для производства хлорвинила. Суэда, Кикути, Камимура** [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1866, 22.03.55

1 *л* активированного угля в течение 30 мин. обрабатывают в 1 н. р-ре HCl, после чего тщательно промывают водой и, не давая ему просохнуть, сразу же помещают в водн. р-р $HgCl_2$ (13,5 *г* $HgCl_2$ на 1 *л* воды), через 24 часа уголь извлекают и сушат при 80°. 5 *см*^{3} полученного катализатора помещают в стеклянную трубку (внутренним диам. 2,5 *см* и длиной 20 *см*), которую вносят в масляную баню и постепенно подогревают. Через катализатор, находящийся в трубке при 180°, пропускают C_2H_2 и Cl_2-газ в кол-ве соответственно 25 *л/час* и 27,5 *л/час*. Выход хлорвинила 19,2% по отношению к кол-ву C_2H_2. М. Гусев

36848 П. **Производство активированного угля из древесного лигнита. Усуба** [Ямагата Агата]. Японск. пат. 3524, 25.05.55

Древесный лигнит при 450—500° подвергают сухой перегонке в токе перегретого пара. При завершении перегонки уголь подвергают резкому охлаждению в воде и таким образом производят его начальную активацию. Затем через уголь продувают перегретый пар при 700°. Пример. 250 *г* крупнозернистого древесного лигнита (зольность 1,58%) месторождения Фукудзава (префектура Ямагата) помещают в реторту и в течение 40 мин. пропускают перегретый пар при 500—530°. В результате сухой перегонки получают уголь (выход 42%) с первичной активацией. Этот уголь размельчают до 4—10 меш, остаток 50 *г* помещают в реторту, а затем через него пропускают перегретый пар при 700—800° в течение 60—100 мин. Образовавшийся водяной газ удаляют и получают в реторте активированный уголь. М. Гусев

36849 П. **Приготовление гидрокарбонилов металлов. Мерцуэйллер** (Preparation of metallic hydrocarbonyls. Mertzweiller Joseph K.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2767048, 16.10.56

Для приготовления водн. р-ров гидрокарбонилов металлов и их солей в частности $Co[Co(CO)_4]_2$, применяющихся в качестве катализаторов р-ций соединений олефинового ряда с H_2 и CO, 2—5%-ный водн. р-р органич. соли Co^{2+}, напр. $Co(OOCCH_3)_2$, обрабатывают при 90—180° и давл. 70—280 *ати* смесью CO и H_2. Р-цию необходимо проводить в присутствии органич. растворителя, содержащего кислород (альдегиды или спирты, имеющие ⩾4 атомов С в молекуле, напр., изооктиловый альдегид). Объем органич. р-рителя составляет 10—100% от объема водн. фазы. В реакционной смеси поддерживают такую конц-ию органич. соли Co, которая обеспечивает соотношение ионов $Co^{2+} : Co(CO)_4^-$, необходимое для образования конечного продукта. Реакционную смесь подают в сепаратор, где отделяют непрореагировавшие газы, а затем в отстойник — для разделения органич. и водн. фаз. Органич. фазу возвращают в цикл; водн. фаза содержит $Co[Co(CO)_4]_2$. Л. Херсонская

См. также: Получение: хромоалюминиевых катализаторов 35484; Ni-катализатора механическим смешением. Катализаторы: окисления феррицианидов 35480; полимеризации олефинов 37564

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

36850. **Химическая полировка медных сплавов. Бижон** (Le brillantage chimique des alliages

cuivreux. Bigeon J.), Cuivre, laitons, alliages, 1956, № 31, 43—47 (франц.)
Обзор работ в области хим. полировки латуни.
М. Мельникова

36851. Машинные генераторы для ультразвуковых преобразователей с большой поверхностью. Тессер (Maschinengeneratoren für großflächige Ultraschallschwinger. Tesser K.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 9, 278—279 (нем.)
Описаны ВЧ-машинные генераторы мощностью 5, 10 и 15 *квт-ч*. Частота 19—22 *кгц*, к. п. д. ~ 50%. Генераторы применяются при проведении гальванич. операций с ультразвуком. М. Мельникова

36852. Оценка электропокрытий в сборнике статей ASTM.— (Electroplates evaluated at ASTM symposium.—), Mater. and Methods, 1956, **43**, № 5, 210, 212, 214, 216 (англ.)

36853. Гальванические латунные покрытия. Детнер (Galvanische Messingüberzüge. Dettner Heinz W.), Ind.-Anz., 1956, **78**, № 42, 599—600 (нем.)

36854. Загрузка шестигранных барабанов. Молер (The capacity of hexagonal barrels. Mohler I. B.), Metal Finish., 1956, **54**, № 3, 60—61 (англ.)
Приведены графики зависимости величины обрабатываемых поверхностей от наполнения барабанов для гальванопокрытий. Оптимальным оказалось наполнение 0,5 объема барабана. М. Мельникова

36855. Футеровка ванн для хромирования. Демель (Die Auskleidung von Chrombadwannen. Dehmel Gunther), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, 47, № 5, 215—217 (нем.)

36856. Влияние формы изделия на качество гальванического покрытия.— (L'influenza della forma dei pezzi nell' elettrodeposizione.—), Glavanotecnica, 1956, **7**, № 4, 95—103 (итал.)

36857. Механизация гальванических цехов. Эльснер (Die Mechanisierung galvanischer Betriebe. Elssner G.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 4, 115—119 (нем.)
Описано оборудование гальванич. цехов: параллельноцепные, бесштанговые, колокольные и барабанные автоматы. М. Мельникова

36858. Замечания о влиянии органических добавок в ваннах никелирования. Беллобоно (Considerazioni sull'influsso degli agenti organici d'addizione nei bagni di nichelatura. Bellobono I. Renato), Galvanotecnica, 1956, **7**, № 3, 69—76 (итал.)

36859. К вопросу износостойкости и твердости электролитических хромовых покрытий. Шрейдер А. В., Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 1, 73—82
Указывается, что в вопросе о взаимосвязи между твердостью и износостойкостью Cr-покрытий отсутствует ясность из-за различных методов определения этих показателей. Описана методика хромирования из универсального (250 *г/л* CrO_3) и разбавленного (150 *г/л* CrO_3) электролитов, сообщаются показатели твердости и износостойкости покрытий. Особенности связи между твердостью и износостойкостью объясняются твердостью поликристаллитов, прочностью сцепления между ними и характером трещин в Cr-покрытии. Покрытия с твердостью 675—925 *кг/мм*^{2} обладают повышенной износостойкостью. Предложена диаграмма режимов ($D_к$ и т-ра) для получения твердых и износостойких осадков при хромировании в универсальном и разб. электролитах. М. Мельникова

36860. Пористое хромовое покрытие повышает срок службы цилиндров. Тейлор (Newly developed porous chromium plating increases life of power cylinder liner. Taylor Robert M.), Gas (Los Angeles), 1955, 31, № 8, 118—120 (англ.)
Описывается пористое хромирование внутренних поверхностей цилиндров газовых двигателей и компрессоров, увеличивающее срок их службы.
М. Мельникова

36861. Твердое хромирование инструментальных сталей. Комли, Сач (Hard chromium plating of tool steels. Comley A. W. F., Such T. E.), Prod. Finish., 1955, 8, № 12, 76—80, 104 (англ.)
Приведены методы подготовки поверхности сверл, разверток, протяжек и т. д. под хромирование, составы ванн для обезжиривания и покрытия, режимы процессов. М. Мельникова

36862. Анодное окисление алюминия и его сплавов.— (L'ossidazione anodica dell'alluminio e delle sue leghe.—), Alluminio, 1955, **24**, № 5, 485—510 (итал.)

36863. Современное состояние процесса твердого хромирования. Детнер (Der gegenwärtige Stand der Hartverchromung. Dettner Heinz W.), Ind.-Anz., 1955, **77**, № 99, 1465—1466 (нем.)
Описаны методы хромирования из р-ра CrO_3 (250 *г/л*) и саморегулирующейся ванны. Сообщается, что в США разработан электролит, содержащий $Cr_2(SO_4)_3$, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, Na_2S и ионы одного или нескольких металлов. М. Мельникова

36864. Электролитическое осаждение сплава Sn-Ni. II. Корректировка ванны и структура осадка. III. Коррозионные испытания и анализ ванны.— (L'elettrodeposizione della lega stagno — nichel. II. Manutenzione dei bagni e proprietà strutturistiche dei depositi. III. Prove di corrosione e controllo analitico dei bagui.—), Galvanotecnica, 1955, **6**, № 11, 286—296 (итал.)
Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 48618.
М. Мельникова

36865. Контроль за ваннами твердого хромирования. Демель (Die Überwachung von Hartchrombädern. Dehmel Günter), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, 46, № 12, 569—571 (нем.)

36866. Электроосаждение электродов из двуокиси свинца. VII. Проверка и улучшение предыдущего метода удаления основы, изготовленной из сердцевины и смеси графитового порошка с парафином. Сибасаки (Shibassaki Yasuichi), Kōgyō kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 6, 405—408 (японск.)
Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 77676.
М. Мельникова

36867. Исследование анодной коррозии графитовых электродов при помощи электронного микроскопа. Окада, Ёсидзава, Отани (Okada Shinzo, Yoshizawa Shiro, Otani Sugio), Kōgyō kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 2, 155—156 (японск.)

36868. Исследование анодной коррозии графитовых электродов при помощи оптического микроскопа. Окада, Ёсидзава, Отани (Okada Shinzo, Yoshizawa Shiro, Otani Sugio), Kōgyō kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 1, 76—77 (японск.)

36869. Изучение механизма электродных процессов. Монтальто (Studio sul meccanismo dei processi elettrolitici e sulle pile voltaiche. Montalto Ennio), Elettrificazione, 1955, № 5, 43—47 (итал.)

36870. Саморазряд свинцовых аккумуляторов. Джудичи (L'autoscarica degli accumulatori al piombo. Giudici Elrico), Elettrificazione, 1957, № 4, Elettrochimica, 30—31 (итал.)
Рассмотрены факторы, влияющие на саморазряд Pb-аккумуляторов (плотность к-ты, чистота компонентов, т-ра, влияние времени года), во время их хранения при разомкнутой цепи. Установлено, что конц-ия H_2SO_4 является определяющим фактором. При плотности к-ты 1,2 *кг/л* стационарная батарея сохра-

...няет заряд гораздо дольше, чем при плотности к-ты 1,260—1,280 *кг/л*, которая применяется в батареях на транспорте. Приведены нормы подзарядки батарей и плотности к-ты. Л. Лапин

36871. **Кадмиево-никелевый аккумулятор. Клеричи** (Gli accumulatori stagni al cadmio-nichel. Clerici Guido), Elettrificazione, 1957, № 1, Elettrochimica, 6—8 (итал.)

Описаны принцип действия, конструкция и электрич. характеристики герметичных Cd — Ni-щел. аккумуляторов фирмы Деак (ГФР). Аккумуляторы различной формы и весом от 3,5 до 460 и рассчитаны на 10 часов работы от 60 до 7 *а-г*. Электроды в аккумуляторе разделены сепаратором, который обеспечивает газовый и ионный обмен, но препятствует металлич. контакту между электродами. Среднее напряж. разряда 1,18—1,22 *b*, рабоч. т-ра — 20—45°. Аккумуляторы выдерживают до 300 циклов заряда и разряда. Я. Лапин

36872. **Развитие конструкций хлорных ванн в Европе и США. Соммерс** (Chlorine caustic cell development in Europe and the United States. Sommers H. A.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 9, 409—417 (англ.)

Дается краткое описание новых мощных ванн с Hg-катодом. Наибольшее распространение в новых установках имеют горизонтальные ванны (ГВ) с горизонтальными разлагателями амальгамы. Описаны ванны Сольве, Уде, Кребса и де-Нора. Размеры горизонтального катода доходят до 2 *м* в ширину и до 24 *м* в длину. Нагрузка на ванны 50—190 *ка*, D_k до 6300 *а/м²*, при этом расход постоянного тока (РПТ) на 1 *т* 92%-ной NaOH составляет 2950 *квт-ч*. Для ванн Сольве РПТ при D_k 5000 *а/м²* составляет 2770 *квт-ч*. Ванны имеют устройства для принудительного сближения электродов по мере износа анодов. Ванны работают с содержанием водорода в хлоре 0,2—0,6%. Расход графита 2—3,5 *кг*, ртути 0,1—0,15 *кг* на 1 *т* 92%-ной NaOH. На 1000 *а* нагрузки в ваннах находится 15—25 *кг* Hg. Ванны Сольве устанавливаются в 2—4 этажа, что уменьшает затраты при постройке и эксплуатации. Хлорный цех на з-де в Таво (Франция) производительностью 250 *т* хлора в сутки имеет 48 ванн по 180 000 *а*, расположенных в 4 этажа. Цех вместе с рассольным отделением и подстанцией обслуживают в смену 3 человека. Описаны вертикальные ванны (ВВ) Де-Нора на нагрузку 50 *ка*, работающие с вертикальными скрубберными разлагателями амальгамы. Ванна собирается из отдельных параллельно работающих секций, в которых амальгамный катод стекает по вертикальной металлич. сетке, отделенной диафрагмой от графитовых анодов. Из-за отсутствия сближения электродов ВВ работает с тем же расходом постоянного тока, как и ГВ, но с вдвое меньшей плотностью тока. Вследствие этого она не имеет больших преимуществ перед ГВ по кол-ву Hg и площади пола на единицу нагрузки. ГВ Сольве устанавливаются без проходов и обслуживание их (опускание анодов) производится рабочим, передвигающимся по спец. плитам, уложенным на ванны и имеющим отверстия против анодных стержней. Г. Волков

36873. **Полые графитовые аноды для получения едкого натра. Хинэ, Ёсидзава, Окада, Уэсуга** (Hine Fumio, Yoshizawa Shiro, Okada Sinzo, Uesugi Torao), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 8, 554—556 (японск.)

36874. **Сетчатая структура поверхности графитового электрода. Окада, Йосидзава, Отани,** Кагаку, 1955, 25, № 2, 34—35 (японск.)

36875. **Физические свойства электроосажденных металлов. Сач** (The physical properties of electrodeposited metals. Such T. E.), Metallurgia, 1957, 56, № 335, 121—124 (англ.)

В продолжение работы автора (см. РЖХим, 1958, 18587) рассматриваются методы измерения некоторых физ. свойств электролитич. покрытий, в частности силы растяжения, пластичности, твердости и внутренних напряжений. З. Соловьева

36876. **Из дневника гальванотехника. Толстые гальванические покрытия. Браун** (Dal diario di un galvanotecnico depositi galvanici a spessore. Braun Bruno), Galvanotecnica, 1956, 7, № 1, 22—25 (итал.)

Рассматриваются вопросы электрокристаллизации металлов и общие вопросы гальванотехники. П. Линькова

36877. **Эффективные методы очистки. Спенсер** (Efficient cleaning methods. Spencer L. F.), Metal Ind., 1957, 91, № 2, 29—32 (англ.)

36878. **Точная обработка во вращающемся барабане. Ромейс** (Precision wet barrel finishing. Romais J. E.), Metal Ind., 1956, 89, № 12, 227—228 (англ.)

Метод удаления заусениц абразивными материалами (АМ) во вращающемся барабане сокращает продолжительность очистки на 60%, а стоимость — на 90%. АМ применяется в виде прессованных частиц, размер которых подбирается соответственно размерам изделий (И). При обычном процессе обработки в барабан вначале загружается половина необходимого кол-ва АМ. Остальная часть АМ загружается на И и заливается водой. Весь материал должен занимать ~75% объема барабана. Скорость вращения и время обработки зависят от материала И и от их размеров. После обработки И промываются и сушатся. Д. Т.

36879. **Регенерация отработанных растворов травления железа. Некоторые данные о принципах и применении системы Цана. Яраи** (Spent pickle liquor recovery. Some comments on the principles and application of the Zahn system. Jaray F. F.), Sheet Metal Inds, 1956, 33, № 351, 482—483, 486 (англ.)

Из трех существующих методов обработки отработанных р-ров для травления железа, заключающихся в нейтр-ции р-ров известью и осаждении сульфата железа, наиболее совершенным является метод, при котором, наряду с регенерацией отработанной H_2SO_4, получают $FeSO_4$ в виде моногидрата, являющегося лучшим сырьем для произ-ва к-ты, чем $FeSO_4 \cdot 5H_2O$. Для произ-ва моногидрата по системе Цана отработанный травильный р-р разбрызгивается соплами в выпарной колонне, в которую поступают горячие газы из камеры сжигания; при этом происходит быстрое выпаривание и испаряется примерно до 40% объема жидкости. Снизу колонны отбирается смесь к-ты и моногидрата. Смесь подается в смеситель, куда добавляется свежая серная к-та для возмещения потерь в процессах травления и при осаждении сульфата железа. Смесь регенерированной к-ты и моногидрата из смесителя подается на центрифуги или фильтры для разделения. К-та возвращается в процессе травления, а моногидрат используется для произ-ва H_2SO_4. За счет применения указанного метода расход к-ты (66° Bé) в процессе травления сократился на 30% и составляет в настоящее время 14 *кг* на 1 *т* железа. С. Конобеев

36880. **Электролитическое полирование металлов** (Das elektrolytische Polieren von Metallen. U. C. P.), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 19, 453—455 (нем.)

36881. **Подвески для анодирования деталей. Банч** (Racks for anodizing. Bunch J. E.), Metal Finish., 1957, 55, № 7, 45—49 (англ.)

36882. **Современное состояние производства гальванических покрытий. Рот** (Moderne galvanische Abscheidungsverfahren. Roth E.), Metall, 1956, 10, № 11—12; 505—513 (нем.)

Описаны преимущества и недостатки основных гальванич. ванн с учетом коррозионной стойкости осадков. М. Мельникова

36883. Автоматическое серебрение проволоки.— (Automatic silver plating of wire. Wilbur Driver Co.—), Prod. Finish, 1957, **10**, № 6, 58—62 (англ.)

36884. Достоинства гальванических покрытий, получаемых при помощи реверсивного тока. Вирбилис, Пустола (Zalety powłok galwanicznych wytwarzanych prądem stałym z okresowym przełączaniem biegunów. Wirbilis Stanisław, Pustoła Kazimierz), Przegl. mech., 1957, **16**, № 8, 322—325 (польск.)

Применение реверсивного тока для нанесения гальванич. покрытий (П) позволяет значительно улучшить их качество, особенно в случае большой толщины П. Не прибегая к экранированию острых граней и выступов изделий, можно получить равномерные и гладкие П на всей их поверхности. Полученные П отличаются незначительной пористостью и большой коррозионной стойкостью. Положительное влияние реверсивного тока сказывается сильнее в цианистых, чем в кислых электролитах. Авторами сконструирована установка, позволяющая автоматически переключать направление постоянного тока через определенные, легко регулируемые промежутки времени. При помощи установки успешно осуществлено меднение ряда стальных изделий из р-ра состава (в *г/л*): Cu металлич. 60, $KCN_{своб.}$ 10, KOH 40. В. Левинсон

36885. Электролиз растворов хлористого цинка. Калиновский Е. А., Стендер В. В., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 3, 384—390

Проведены предварительные опыты по электролизу р-ра $ZnCl_2$ с целью получения Zn на катоде и Cl_2 на аноде— (графите и Pt), изучено влияние конц-ии HCl, Zn^{2+}, NaCl, $CaCl_2$, Cu, *D* и т-ры на ВТ и качество осадка Zn. Электролиз р-ра $ZnCl_2$ рассматривается авторами как перспективный метод получения Zn, позволяющий вести процесс при меньшем напряжении и использовать хлор, в отличие от современного сернокислотного метода. В. Зиновьев

36886. Производство цинка для анодов и его применение. Усами, Киндзоку, Metals, 1956, **26**, № 11, 839—842 (японск.)

Самым распространенным методом электролиза является метод Магденбурга. Анодный Zn должен содержать $\leqslant$ 99,99% Zn. Установлено, что особенно вредное влияние оказывает примесь Fe, поэтому его содержание снижено до 0,0015%. Месячное произ-во Zn в Японии составляет 10 000—12 000 *т*. Д. Б. Х.

36887. Автоматические установки для блестящего цинкования. Чадуик (Automatic plant for bright zinc plating. Chadwick J.), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, **33**, 314—327. Discuss., 328—338 (англ.)

Установки для блестящего цинкования автомобильных деталей представляют двухрядные автоматы обратного типа с загрузкой и выгрузкой деталей с одного конца и цинкованием на подвесках. Часовая производительность автомата $\sim$ 30 $м^2$ поверхности покрытия. Поверхность покрываемых деталей 0,012—0,1 $дм^2$. После штамповки детали подвергаются очистке в парах трихлорэтилена и анодному обезжириванию при $D_а = 8$ $а/дм^2$ в щел. горячем р-ре с добавкой силикатов. Затем осуществляют хим. травление деталей в 30%-ном (по объёму) р-ре H_2SO_4 при комнатной т-ре и анодное травление в 60%-ном р-ре (по объему) H_2SO_4 при 27°. Содержание Zn в цианистом электролите 64—72 *г/л*; соотношение металла, циана и щелочи 1 : 3 : 2; $D_k = 8$ $а/дм^2$; т-ра 40°, аноды овальные с содержанием Zn 99,9%; толщина слоя цинка 15 μ. Электролит фильтруют через найлоновые фильтры; насосы для перекачки электролита гуммированы; производительность их составляет 7500 *л/ч*. После цинкования с целью улучшения структуры покрытия осуществляют обработку деталей в 0,6%-ном р-ре HNO_3 и осветление в хроматном р-ре. Период между погружением деталей в осветляющий р-р и промывкой необходимо строго выдерживать. Он должен составлять не более 22 сек. Приведены расчетные данные и эмпирич. ф-лы для определения расхода воды при промывке деталей и дан примерный расчет теплового баланса ванн. Н. Короленко

36888. Промышленное электролитическое цинкование листовой стали. Основные преимущества и сфера применения. Пьельтен, Деэнефф, Лемаль (L'électrodéposition industrielle du zinc sur tole d'acier. Les principaux avantages et domaine d'applications. Pieltain G., Deheneffe J., Lemal P.), Corros. et anticorros., 1956, **4**, № 7, 233—240; Galvano, 1956, **25**, № 238, 26—27 (франц.)

Описано электролитич. цинкование листовой стали на непрерывной автоматич. линии, включающее очистку в горячем щел. электролите, травление в HCl, цинкование. Приводятся результаты коррозионных испытаний оцинкованной и неоцинкованной листовой стали. Описано последующее фосфатирование и хроматирование Zn-покрытия. М. Мельникова

36889. Влияние примесей органических соединений на электролитическое осаждение никеля из сульфатных растворов. Журин А. И., Шойхет М. Г., Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 181—190

Изучено влияние ряда органич. соединений на ВТ и качество осажденного металла при электролитич. рафинировании Ni. Установлено, что из соединений выщелачиваемых электролитом состава (в *г/л*): Ni^{2+} 50 *г*, Na_2SO_4 40, NaCl 25, H_3BO_3 25 из древесины и полотна, наиболее вредное влияние оказывают водорастворимые составляющие. Содержание водорастворимых органич. соединений в электролите не должно превышать 20 *мг/л* в пересчете на углерод. Полисахариды, попадающие в электролит в результате гидролиза геммицеллюлоз при действии электролита на дерево и полотно, обладают меньшей поверхностной активностью и в небольших кол-вах не оказывают вредного влияния на ВТ и качество осаждаемого металла. Если в процессе получения электролитич. Ni одновременно вводится в действие большое кол-во новой аппаратуры и приспособлений из дерева и полотна, то рекомендуется их предварительно обработать горячей водой в течение 1—2 суток для удаления из поверхностных слоев водорастворимых соединений. Дерево можно обработать 2%-ным р-ром щелочи. Электролит следует анализировать на содержание углерода и при повышенном его содержании очищать р-р активированным углем. И. Левин

36890. Электролитическое осаждение никеля из сульфатных растворов с применением добавок аммонийных солей. Журин А. И., Иванов Л. А., Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 191—203

Сравниваются буферные свойства Ni-электролитов, буферированных $(NH_4)_2SO_4$ и H_3BO_3. Область буферного действия р-ров, буферированных аммонийными солями, выше, чем р-ров, буферированных H_3BO_3. При значениях pH в интервале 5—6,3 буферные свойства сравнивавшихся р-ров мало отличаются друг от друга. Из сульфатных р-ров, буферированных $(NH_4)_2SO_4$ с малым содержанием иона хлора (5 *г/л*), получаются осадки, не уступающие по основным показателям осадкам, получаемым из электролитов с борной к-той. И. Левин

36891. Получение пористых электролитических железных покрытий и их применение в ремонте дета-

лей машин. **Петров Ю. Н.** Докл. АН ТаджССР, 1957, № 20, 67—70

Пористые покрытия обладают значительной износостойкостью (за счет удержания в порах смазки и частиц продуктов износа), особенно в условиях полужидкостного и граничного трения. Для получения пористых покрытий рекомендуется электролит состава (в *г/л*): $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 350—500, NaCl 100—150, глицерин 80—100, сахар 30—50, HCl 2—3,8; т-ра 80—92°; $D_к = 8—20$ *а/дм²*; ВТ = 85—76%. Добавки сахара и глицерина, влияя на величину краевого угла на границе металл — р-р, определяют пористость покрытий. Размеры пор и их распределение на поверхности зависит от pH р-ра и режима электролиза. Кол-во пор на единицу поверхности катода увеличивается с т-рой р-ра и уменьшением pH и $D_к$. Для устранения водородной хрупкости детали подвергают отпуску при 250—350° в течение 1,5—2 час.

М. Мельникова

36892. **Исследование износостойкости железных покрытий, полученных из хлористых электролитов в присутствии органических добавок (применительно к ремонту деталей машин). Закиров Ш. З.,** Докл. АН ТаджССР, 1957, № 20, 83—86

Состав электролита (в *г/л*): $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 500, NaCl 100 глицерин 80, сахар 60, HCl 1,2—1,4; т-ра 90°, $D_к = 20$ *а/дм²*. Для уменьшения водородной хрупкости покрытия подвергались отпуску при т-ре 250—350° в течение 1,5 час. Осадки (О) обладают высокой твердостью (до 600 ед. по Виккерсу), мелкозернистой структурой (сорбитообразной), достаточно вязки, внутренние напряжения растяжения ~ 1300—1500 *кг/см²*. Исследования показали, что О обладают более высокой износостойкостью по сравнению с эталонными образцами из закаленной ТВЧ стали 45Г2 и цементированной с последующей закалкой стали 20. Это объясняется наличием в О мелких, равномерно распределенных пор, способных удерживать смазку на поверхности трения и вбирающих в себя продукты износа.

М. Мельникова

36893. **Электролитическое хромирование из холодных ванн. Фаличева А. И., Левин А. И.** В сб.: Теория и практика электролит. хромирования. М., АН СССР, 1957, 194—203

Показана возможность осаждения Cr на Cu, Ni, латуни из обычных сернокислых ванн при т-ре 18—20°. Рекомендуется электролит: CrO_3 100—300 *г/л*, H_2SO_4 2—3% (от CrO_3), $Cr^{3+} \leqslant 3$ *г/л*; $D_к = 6—15$ *а/дм²* (для Cu и латуни); 10—20 *а/дм²* (для Ni); ВТ Cr до 30%. Показана возможность завешивания деталей без тока, применения электролизеров из нержавеющей стали. Ванна проста в обслуживании и относительно безвредна. Библ. 6 назв.

А. Левин

36894. **Концентрационные изменения в прикатодных слоях хромовой ванны и механизм электроосаждения хрома. Левин А. И., Фаличева А. И.** В сб.: «Теория и практика электролит. хромирования». М., АН СССР, 1958, 44—60

См. РЖХим, 1957, 35049.

36895. **Механические свойства элементов из электролитически хромированной конструкционной стали. Коцаньда** (Mechaniczne własności elementów ze stali konstrukcyjnej chromowanych elektrolitycznie. Kocańda Stanisław), Przegl. mech., 1957, 16, № 7, 279—284; № 8, 325—329 (польск.)

Рассматривая влияние твердого электролитич. хромирования (Х) стальных изделий на их механич. свойства, установлено, что Х наряду с повышением прочности вызывает ухудшение механич. свойств как при статич., так и при динамич. нагрузках. При статич. нагрузке наиболее сильно падает предел текучести (ПТ) при кручении и условный ПТ при совместном кручении и изгибе; незначительно падает ПТ при изгибе и растяжении. В термически обработанных образцах отмечено сильное понижение сопротивления изгибу. Уменьшение пластичности стали находится в зависимости от толщины Cr-покрытия (П). Значительно понижается в результате Х сопротивление усталости, особенно по мере увеличения толщины П. Существует предельная толщина Cr — П (0,10—0,12 *мм*), выше которой механич. свойства материала, покрытого Cr, сильно ухудшаются. Обезгаживание хромированных образцов не всегда увеличивает значение сопротивления усталости, а при т-рах > 100—150° даже снижает его. Причинами понижения механич. свойств в результате Х автор считает: внутренние растягивающие напряжения в слое Cr и поверхностном слое изделия, действие H_2 и электролита, а также некоторые невыгодные свойства самого слоя Cr. Для борьбы с влиянием растягивающих напряжений автор рекомендует создавать в поверхностном слое изделия сжимающие напряжения, что достигается закаливанием, в том числе и индукционным, цементацией, азотированием, механич. упрочнением и др.

В. Левинсон

36896. **Твердое хромирование деталей подвижного железнодорожного состава. Шмитт** (Hartverchromung an Eisenbahnfahrzeugen. Schmitt Werner), Eisenbahntechn. Rundschau, 1957, 6, № 9, 365—367 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Повторное твердое хромирование изношенных деталей, имевших Cr-покрытие, производится в р-ре Cr_3O_3, при $D_к = 40—60$ *а/дм²* и т-ре 50—55°. Описаны области применения твердого и пористого хромирования.

М. Мельникова

36897. **Нанесение гальванических покрытий методом электронатирания. Хьюз** (Practical brush-plating. Hughes H. D.), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, 33, 424—439. Discuss., 440—442 (англ.)

Метод электронатирания заключается в обработке поверхности спец. щетками, к которым подается электролит в виде жидкой пасты. В качестве анодов применяют графит. Скорость покрытия при электронатирании в 30—60 раз больше, чем при покрытии обычным методом. Методом электронатирания можно наносить многие покрытия, в том числе хром из оксалатного комплекса — $Cr(C_2O_4)_3(NH_4)_3$ с метиловым спиртом и гидроксиламином и другими смачивающими алкиламинами при $D_к = 480$ *а/дм²* и ВТ = 24—28%. Твердость осадков 600 по Бринеллю. Охлаждение анодов, которые обычно имеют форму дисков или круглых стержней, можно осуществлять как водой, так и воздухом. Обычный технологич. процесс состоит в катодном обезжиривании, травлении и нанесении покрытия методом электронатирания. Структура осадков, полученных при электронатирании, отличается мелкозернистостью, отсутствием включения водорода и питтинга. Приведены данные о сравнительном уменьшении механич. прочности в зависимости от видов покрытий.

Н. Короленко

36898. **Общие и инженерно-технические требования, предъявляемые к электролитическим установкам. Клементс** (The general and chemical engineering aspects of electroplating plant. Clements H. C.), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, 33, 306—313 (англ.)

Описаны требования, предъявляемые к кислотоупорным полам и к материалу ванн при ручной межоперационной транспортировке деталей. Материалом ванн для подавляющего большинства процессов служит углеродистая сталь с футеровкой различными кислотоупорными материалами, в том числе резиной

и пластмассами. Нержавеющую сталь или винипласт преимущественно применяют для HNO_3 и других к-т, резину — для HCl. Ванны для хромирования обычно футеруют сплавами Pb и упрочненным стеклом или винипластом. Ванны с т-рой электролита свыше 60° должны обязательно вентилироваться. Применяют преимущественно бортовой отсос при ширине щели 25 *мм*; при отсосе от ванн промывки ширина бортовых щелей обычно составляет 75 *мм*, скорость отсоса воздуха 10 *м/сек* при ширине ванн $\leqslant$ 900 *мм*; при большей ширине ванн необходимо увеличить ширину щели. Вентиляторы обычно футеруют резиной. Воздух, применяемый для перемешивания, должен быть свободен от всяких примесей. Для целей перемешивания электролита лучше всего применять воздуходувки низкого давления с водяной смазкой. Описаны также методы очистки р-ров. Н. Короленко

36899. **Фильтрация в гальванотехнике. Штёккер** (Die Filtration in der Galvanotechnik. Stöcker Erich), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1957, 48, № 3, 109—116 (нем.)

Рассмотрены различные конструкции фильтров. Описаны различные малогабаритные фильтры, в том числе, передвижные фильтры, устанавливаемые на ручных тележках. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 11926. В. Реутский

36900. **Источники постоянного тока для гальванических установок. Хубер** (Die Gleichstromversorgung in der galvanischen Anstalt. Huber W.), Techn. Rundschau, 1957, 49, № 41, 33 (нем.)

36901. **Растворимость магния в электролитах изоконцентрационного разреза (10% (вес.) $MgCl_2$) четверной системы $MgCl_2$—$CaCl_2$—NaCl—KCl. Стрелец Х. Л.**, Тр. Всес. алюмин.-манг. ин-та, 1957, № 39, 466—470

В стальную бомбу заливали тщательно обезвоженный расплав и помещали определенное кол-во металлич. Mg. Бомба выдерживалась при 850° три часа. Перемешивание расплава осуществлялось резким многократным опрокидыванием бомбы. По окончании опыта — охлаждение до 70° за 40 сек. Навеска смеси анализировалась на растворенный магний в газоволюметре. Растворимость магния в указанном разрезе системы определяется главным образом конц-ией $MgCl_2$, мало изменяется при изменении состава по $CaCl_2$, NaCl и KCl и составляет 0,004—0,019 вес.%. В. Зиновьев

36902. **Электролитическое осаждение урана. Куно** Киндзоку, Metals, 1956, 26, № 11, 871—874 (японск.)

После очистки уранила получается осадок ($(NH_4)_2U_2O_7$), который высушивается и прокаливается до U_3O_8. К U_3O_8 добавляют С и через полученную смесь, нагретую до 900°, пропускают Cl_2; получают UCl_4, который подвергают электролизу при силе тока 5—40 *а*, напряжении 8—10 *в*, т-ре 400±20°. Состав электролита: UCl_4, KCl, NaCl, LiCl; катодом служит W и Mo, анодом — графит. Электролит подвергается водн. обработке, при которой U осаждается на дно сосуда, а электролит остается в воде. Порошок U плавится в ВЧ-вакуумной печи, чистота 99,99%. Л. М. Х.

36903 К. **Приборы и установки для контроля и стабилизации толщины гальванических покрытий (Обзор). Паллей С. С., Спиваков Я. И.** О-во по распростр. полит. и научн. знаний РСФСР. Ленингр. дом научно-техн. пропаганды. Л., 1957, 100 стр., ил. 3 р. 15 к.

36904 К. **Влияние условий электролиза на свойства электролитических железных покрытий (применительно к ремонту деталей машин). Петров Ю. Н.** Сталинабад. Таджикгосиздат, 1957, 156 стр., ил., 3 р. 85 к.

36905 К. **Справочник по гальваническим покрытиям, оксидированию и окраске металлов. Изд. 8. Ларссон** (Handbok i galvanisering, oxidering och metallfärgning. 8. uppl. Larsson Hugo W., Stockholm, Björck & Börjesson, 1957, 96s., 3 kr. (шведск.)

63906 С. **Сухие гальванические элементы и батареи** Японск. стандарт С 8501, 1956 (англ.)

Стандартизуются обозначения, габариты, электрич. характеристики и методы испытаний сухих элементов Zn — Mn-системы с р-ром NH_4Cl в качестве электролита. Б. Герчиков

36907 С. **Галетные элементы и батареи.** Японск. стандарт С 8504, 1956 (англ.)

Стандартизуются обозначения, габариты, электрич. характеристики и методы испытаний галетных элементов и батарей Zn—Mn-системы. Б. Герчиков

36908 С. **Галетные батареи.** Японск. стандарт С 8506, 1954 (англ.)

Стандартизуются обозначения, электрич. параметры, максим. габариты и методы испытаний галетных батарей. Б. Герчиков

36909 С. **Испытание гальванических осадков. Определение толщины покрытия струйным методом** (Prüfung galvanischer Überzüge. Bestimmung der Schichtdicke nach dem Strahlverfahren). Стандарт ФРГ DIN 50951, 1957 (нем.)

36910 С. **Чешская полиграфическая терминология. Гальванотехника в полиграфии** (České polygrafické názvosloví. Galvanotechnika v polygrafii). Чехосл. ст., ČSN 880114; 1956 (чешск.)

36911 П. **Усовершенствованный горизонтальный электролизер для электролиза раствора поваренной соли с ртутным катодом. Мацуо, Муродзуми** [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 7716, 22.11.54

Для предотвращения понижения конц-ии NaCl в межэлектродном пространстве ванны, создания в нижних и верхних слоях рассола одинаковой конц-ии NaCl и предупреждения повышения напряжения на ванне, продления срока службы графитового анода и улучшения качества образующегося в процессе электролиза хлор — газа в ванне устанавливаются перегородки из кислотостойкого материала с таким расчетом, чтобы рассол мог проходить между графитовым анодом и Hg-катодом. Сверху электролизер плотно закрыт крышкой. В. Зломанов

36912 П. **Получение NaOH путем электролиза раствора NaCl с Hg-катодом. Окада, Йосидзава, Такахара, Сугино** [Адзи но мото кабусики кайся]. Японск. пат. 2826, 16.04.56

Патентуется схема соединения ванны и разлагателя. Анодом разлагателя служит амальгама, а катодом — графит, пластинки из железа, активированного железа и его сплавов; никель, активированный никель, магнезит и другие коррозионностойкие проводники электричества. Площадь электродов должна быть такой, чтобы *D* равнялась 0,3—5 *а/дм²*. В. Зломанов

36913 П. **Разложение амальгамы при получении едкой щелочи электролитическим путем с применением ртутного катода. Окада, Йосидзава.** Японск. пат. 2827, 16.04.56

В качестве индиферентных электродов в разлагателе амальгамы предлагается использовать Ti или его сплавы, перенапряжение водорода на которых такое же низкое, как на Fe и его сплавах, применяемых в настоящее время, но Ti и его сплавы значительно прочнее железа и графита и, кроме того, не взаимодействуют с амальгамой щел. металлов и Hg, т. е. не амальгамируются, что позволяет увеличить скорость

разложения амальгамы в 2—2,5 раза. Патентуемые электроды повышают производительность электролизера и позволяют при той же производительности электролизера значительно сократить его размеры. Как показали опыты, в течение двух месяцев производительность катодов из Ti и его сплавов, благодаря тому, что они не подвергаются амальгамированию, оставалась неизменной. Кроме того, Ti и его сплавы не корродируют в едких щелочах, что, в свою очередь, значительно удлиняет срок их службы. В. Зломанов

36914 П. **Анод электролизера.** **И н о с и т а** [Осака сода кабусики кайся]. Японск. пат. 8270, 16.11.55

Патентуется применение металлич. стержней с небольшим электрич. сопротивлением (латунных) вместо графитовых стержней в горизонтальных электролизерах. Приведена схема крепления анода.

В. Зломанов

36915 П. **Непрерывное получение газообразной двуокиси хлора.** **К и ё х а р а, Х о р и т а** [Ходогая кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2316, 29.03.56

В анодное пространство электролизера, состоящего из трех камер, разделенных между собой перегородками из анионообменной и катионообменной смол, заливают р-р $HClO_3$, в катодное пространство р-р NaOH, в среднюю камеру р-р солей щел. металлов и $HClO_3$. Одновременно в анолит непосредственно или через пористый графитовый анод подают SO_2 в кол-ве, равном кол-ву $HClO_3$, образующейся в анодном пространстве. При этом имеет место р-ция: $2HClO_3 + SO_2 = 2ClO_2 + H_2SO_4$. Скорость р-ции зависит от конц-ии $HClO_3$. Если при электролизе будет обеспечена беспрерывная подача SO_2 в анолит, то этим самым будет обеспечено и непрерывное получение из анодного пространства ClO_2. Поскольку имеется опасность, что при высокой конц-ии ClO_2 может взорваться, то для снижения конц-ии ClO_2 ниже критической ($< 10\%$) через анолит следует пропускать смесь SO_2 с воздухом или продувать через анолит дополнительно некоторое кол-во воздуха. В качестве катода используют железную пластину, ток — постоянный. Пример. Электролизер трехкамерный с перегородками из анионообменной смолы амберлит IR-410 и катионообменной смолы амберлит IR-120; анод — графит, катод — железная пластинка. В анодное пространство заливают 5 *л* р-ра $HClO_3$ конц-ией 350 *г/л*, в катодное пространство — 5 *л* 10%-ного р-ра NaOH, в среднюю камеру 3 *л* р-ра $NaClO_3$ с конц-ией 450 *г/л*. Сила тока 20*а*. Анолит продувают смешанным газом, состоящим из 1 *л* воздуха на 31 *см*^{3} 99,4%-ного SO_2 (с тем, чтобы конц-ия ClO_2 не превышала 6%), со скоростью 2260 *см*^{3}*/мин*. Из анодного пространства получили смесь газа ClO_2 с воздухом. Полученный газ содержит небольшое кол-во хлора, от которого ClO_2 очищают.

В. Зломанов

36916 П. **Получение хлористоводородного гидроксиламина электролитическим путем.** **У т и м о т о** [Сионоги сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 526, 28.01.56

Установка для получения хлористоводородного гидроксиламина состоит из трех последовательно соединенных между собой электролизеров, емкость каждого 7 *л*. Катодом служит слой Hg на дне электролизера, анодом — графит. Анодное и катодное пространства разделены диафрагмой из полистирола. Каждый электролизер содержит анолит и католит следующего состава (в н.): 1-й электролизер. Католит: $NH_2OH \cdot HCl$ ||, HCl 6,7, HNO_3 0,8; анолит: HCl 7,4 и HNO_3 0,2. 2-й электролизер. Католит: $NH_2OH \cdot HCl$ 1,9, HCl 3,8, HNO_3 0,8; анолит: HCl 3,4 и HNO_3 0,4 3-й электролизер. Католит: $NH_2OH \cdot HCl$ 2,7, HCl 0,9 и HNO_3 0,6; анолит HCl 1,6 и HNO_3 0,6. Сила тока 200 *а*, $D_к = 11$ *а/дм*^{2}, $D_а = 13$ *а/дм*^{2}. В катодное пространство первого электролизера каплями подаются HCl (11 н.) со скоростью 810 *см*^{3}*/час* и HNO_3 (13 н.) со скоростью 164 *см*^{3}*/час*. В анодное пространство первого электролизера подают каплями HCl (11 н.) со скоростью 1360 *см*^{3}*/час*. Из катодного и анодного пространств первого электролизера католит и анолит самотеком переливаются в катодное и анодное пространства второго электролизера, а затем таким же образом из второго электролизера — в третий. Католит из третьего электролизера используется как сырье для получения $NH_2OH \cdot HCl$. В процессе электролиза в катодные пространства второго и третьего электролизеров каплями добавляют HNO_3 (13 н.) со скоростью соответственно 108 и 92 *см*^{3}*/час* с тем, чтобы в продолжении всего процесса электролиза конц-ия HNO_3 в католите второго электролизера равнялась 0,8 н. и в католите третьего электролизера — 0,6 н. Т-ра р-ров в течение всего электролизера $\leqslant 30°$. Католит из катодного пространства третьего электролизера вытекает со скоростью 1054 *см*^{3}*/час*. Состав его (в н.): $NH_2OH \cdot HCl$ 2,7, HCl 0,9 и HNO_3 0,6. Этот католит охлаждают, продувают через него HCl. (газ) и получают кристаллич. хлористоводородный гидроксиламин. ВТ хлористоводородного гидроксиламина равен 77%, износ анодов в 1-м и 2-м электролизерах весьма незначительный, в 3-м электролизере — 14 *мг/а-ч*. Вместо установки из трех электролизеров может быть использован только один электролизер. В этом случае в катодное пространство электролизера заливается 7 *л* 6,7 н. $NH_2OH \cdot HCl$, а в анодное пространство 7 *л* 7,4 н. HCl и пропускается ток силой 200 *а*, напряжение на ванне 7 *в*. Т-ра электролита $< 30°$. Одновременно с началом электролиза через электролит в анодное пространство падают каплями HNO_3. Вначале подают 400 *см*^{3} 13 н. HNO_3 со скоростью 92 *см*^{3}*/час*, затем конц-ию HNO_3 уменьшают с таким расчетом, чтобы конц-ия HNO_3 к концу электролиза была равной 0,8 н. Ток подается непрерывно в течение 10 час. (общий расход тока 200 *а-ч*.). Состав анолита: 0,6 н. HCl и 0,6 н. HNO_3. Состав католита: 1,8 н. HCl, 0,8 н. HNO_3 и 1,4 н. NH_2OH. Напряжение на ванне в это время повышается до 10 *в*, это приводит к увеличению износа анода, и наступает такое положение, при котором дальше продолжать электролиз уже нельзя. Поэтому для того, чтобы можно было продолжать электролиз и дальше, к католиту добавляют каплями 11 н. HCl со скоростью 810 *см*^{3}*/час*, а к анолиту 11 н. HCl со скоростью 1360 *см*^{3}*/час* и, кроме того, к католиту добавляют HNO_3 со скоростью 164 *см*^{3}*/час*. Тогда состав католита и анолита становится постоянным, а именно состав католита будет: HCl 6,7 н., HNO_3 0,8 н. и NH_2OH 0,1 н. Состав анолита: HCl 7,4 н. и HNO_3 0,2 н. Напряжение на ванне будет постоянным $\sim$ 7 *в* и износ анода будет значительным. По мере увеличения кол-ва католита в катодном пространстве он отбирается и указанным ранее способом из него приготовляют кристаллич. хлористый гидроксиламин.

В. Зломанов

36917 П. **Обработка анодного шлама, образовавшегося в процессе электролитического рафинирования меди.** **Т а м у р а, О я м а, К о н д з у м и, Т а н и г и с и** [Фурукава дэнки, когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2455, 4.04.56

К анодному шламу добавляют разб. H_2SO_4, помещают в автоклав, нагревают до 100—300° и впускают в автоклав кислород, воздух или их смесь под давл. 5—100 *кг/см*^{2}, всё время тщательно перемешивая содержимое актоклава. В результате Ni, Cu и другие металлы, содержащиеся в шламе, растворяются и пе-

реходят в сульфаты. Частично растворяется и Ag. Se переходит в SeO_2. Сульфаты Cu, Ni, Ag и SeO_2 фильтрованием отделяются от других примесей. Затем обычным путем их отделяют друг от друга. Пример. В автоклав загружают 2 *кг* анодного шлама, содержащего (в %): Ni 2,15, Cu 4,06, Se 1,08 и некоторое кол-во других примесей, добавляют 3 *кг* 30%-ной H_2SO_4, автоклав плотно закрывают крышкой и смесь подогревают до 130°, после этого в автоклав впускают кислород под давл. 5 *кг/см²*. После того как кислород полностью вытеснит в автоклаве воздух, смесь в течение трех часов перемешивают в автоклаве; скорость мешалки 100—200 об/мин. NiO, содержащаяся в анодном шламе, переходит в $NiSO_4$, а Cu и ее окись в $CuSO_4$. Селен, содержащийся в шламе, переходит в SeO_2. Затем $NiSO_4$, $CuSO_4$ и SeO_2 отделяют путем фильтрования от других примесей, содержащихся в шламе, после чего их обычным методом отделяют друг от друга. Анализ шлама после обработки его патентуемым методом показал, что содержание Cu в нем снизилось до 0,1%; Se — до 0,06%, а Ni остались только следы. В. Зломанов

36918 П. Нанесение равномерного гальванического покрытия. Иноуэ Японск. пат. 859, 12.02.55

Для получения равномерного гальванич. покрытия на предметах, имеющих выступы или впадины, патентуется приспособление, позволяющее с помощью магнита и соленоида изменять кол-во проходящего через электролит тока в зависимости от формы предмета. Приводится патентуемая схема электролизера. Для сравнения было приведено никелирование предметов одной и той же конфигурации ныне существующим методом и патентуемым методом. В обоих случаях использовался электролит состава (в *г/л*): $NiSO_4$ 50, $(NH_5)Cl$ 25, H_2O 1 *л*. В первом случае напряжение на ванне было 2,3 *в*; $D_к = 0{,}5$ *а/дм²*; т-ра 15°; pH р-ра 5,9—6; продолжительность процесса 2 часа 40 мин. Максим. толщина покрытия 0,00103 *мм*; миним. 0,0009 *мм*. При покрытии патентуемым методом: напряжение на ванне ~4 *в*; $D_к = 1{,}2$ *а/дм²*; pH р-ра 6,2; т-ра 20°; продолжительность процесса 40 мин. В результате было получено равномерное покрытие толщиной 0,00092 *мм*. В. Зломанов

См. также: Определение $PbSO_4$ в массе Pb-аккум. 35933. Материал для аккумуляторных баков 38239. Вычисление э.д.с. гальванич. элементов 35540. Опред. Ni и B в электролитах 35940. Травление Ge 35268. Электроосаждение и пассивирование Ni 35548. Распределение тока в электролите 35549. Вода в гальванотехнике 36711—36713. Механизм образования персульфата 35560

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ.

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

36919. Стабилизированный трехстронциевый силикат. Браниский (Stabilisiertes Tristrontiumsilikat. Braniski A.), Zement-Kalk-Gips, 1957, **10**, № 10, 398—400 (нем.; рез. англ., франц.)

Многократным нагреванием в течение 5 час. при 1580—1600° с последующим измельчением после каждого обжига был синтезирован из стехиометрич. смеси $SrSO_3$ и SiO_2 чистый $3SrO \cdot SiO_2$. Полученный силикат стронция очень быстро распадался в белый порошок, который обладал слабыми вяжущими свойствами, по под водой полностью терял прочность. После быстрого охлаждения смесей $SrCO_3 : SiO_2 = 3:1$, содержащих примеси 3% $Ca_3(PO_4)_2$ или 2% Al_2O_3 + 2% Fe_2O_3 или 5% природного серпентина (35,45% SiO_2, 9,43% Fe_2O_3, 0,48% Al_2O_3, 36,14% MgO, 18,56% H_2O), был получен слабоокрашенный (светло-коричневый) силикат стронция, который не распадался в порошок, а в тонкодисперсном виде обладал хорошими вяжущими свойствами и сохранял прочность под водой. Многократным спеканием были приготовлены орто- и метасиликаты стронция. Ортосиликат ($2SrO \cdot SiO_2$) в противоположность метасиликату обладал способностью твердеть в присутствии воды. Как ортосиликат, так и метасиликат не распадаются в порошок при хранении. Предполагается, что $3SrO \cdot SiO_2$ по аналогии с $2CaO \cdot SiO_2$ имеет низкотемпературную модификацию, которая не обладает вяжущими свойствами, и высокотемпературную модификацию, способную твердеть в присутствии воды, и которую можно стабилизировать указанными выше примесями. Микроскопически установлено, что при твердении $3SrO \cdot SiO_2$ образуется $Sr(OH)_2$ и два гидросиликата стронция. Предполагается, что при твердении протекают следующие р-ции: $3SrO \cdot SiO_2 + xH_2O = 2SrO \cdot SiO_2 \cdot (x-1)H_2O + Sr(OH)_2$ и $3SrO \cdot SiO_2 + yH_2O = SrO \cdot SiO_2 \cdot (y-2)H_2O + 2Sr(OH)_2$. В. Кушаковский

36920. Осаждение суспензии тонкомолотого обожженного глинозема. Балкевич В. Л., Иоффе Е. З., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 151—154

Исследовались устойчивость водн. суспензии (С) Al_2O_3 и условия образования плотных осадков осажденного Al_2O_3. Использовался технич. Al_2O_3 УАЗ марки $Г_1$, содержащий 99,34% Al_2O_3, который обжигали в горне на жидком топливе при 1450° с выдержкой 3 часа, после чего подвергали мокрому помолу в стальных мельницах стальными шарами в течение 80 час. Намол Fe составил ~3% в пересчете на Fe_2O_3. Степень дисперсности молотого Al_2O_3, определяемая по методу Фигуровского, характеризуется содержанием частиц с радиусом < 1 μ 90% при максим. радиусе 2 μ. Молотый Al_2O_3 подвергался очистке от намола Fe путем растворения последнего в HCl и последующей многократной отмывке. Из отмытого Al_2O_3 готовились С, содержащие Al_2O_3 в кол-ве 10, 25 и 50%. Изучались скорость оседания из С Al_2O_3, плотность полученных осадков в зависимости от конц-ии Al_2O_3 и электролита (метод цилиндров). В качестве электролитов испытывались HCl, H_2SO_4, $AlCl_3$ при изменении конц-ии этих электролитов 1—25%. Установлено, что при свободном оседании обожженного Al_2O_3 из его водн. С в присутствии HCl и $AlCl_3$ образуются плотные осадки, имеющие плотность под столбом жидкости до 2,6 *г/см³*. Сухие осадки сохраняют высокую плотность. С увеличением конц-ии С плотность осадков увеличивается. Практически наиболее приемлемым следует считать содержание Al_2O_3 в С 50—60%. В случае применения в качестве электролита HCl наибольшая плотность осадков соответствует конц-ии в 1%. В случае применения в качестве электролита $AlCl_3$ максим. плотность осадков соответствует конц-ии $AlCl_3$ в 1% (при этой конц-ии полного осветления жидкости практически не достигается). Для осаждения Al_2O_3 в процессе отмывки С от $FeCl_3$ следует поддерживать кислотность С 2—3%. И. Михайлова

36921. Сепиолит — сырьевой материал разностороннего применения. Робертсон (Sepiolite: a versatile raw material. Robertson Robert H. S.), Chemistry and Industry, 1957, № 46, 1492—1495 (англ.)

В Англии поступил в продажу в больших кол-вах испанский (из Валекасы) сепиолит (С) (гидросиликат

Mg), отличающийся высокой чистотой, почти не уступающий синтетич. С (содержание окислов Al, Fe и Ca 2,22% против 1,54—2,50% у синтетич.). Описываются кристаллич. строение, хим., физ., реологич. свойства С и области его применения. С обладает рядом преимуществ по сравнению с другими минералами: низким уд. весом (2,17 $г/см^3$ после прокаливания при 105°), высокой уд. поверхностью и высокой фильтрующей способностью. Дана оригинальная диаграмма, иллюстрирующая области применения С в зависимости от его свойств. С выпускают в виде гранул под маркой Sepiolite, микропорошков под маркой Micro-sepiolite, остальные порошки обозначаются по своему зерновому составу числом меш. В. Злочевский

63922. **Зависимость между минералогическим составом и технологическими свойствами глин. Штегмюллер** (Beziehungen zwischen Mineralbestand und technologischen Eigenschaften der Lehme. Stegmüller L.), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 3, 78—82; № 4, 113—115; № 5, 143—148; № 6, 175—177; № 7, 214—218 (нем.)

Приводятся данные об эвтектич. точках и т-ре плавления важнейших соединений, встречающихся в глинах. Из рассмотрения этих данных сделан вывод о том, что все глины в процессе обжига проходят ряд промежуточных фаз. Предполагается, что возникающие при обжиге соединения образуют тонкую пленку, что уменьшает скорость р-ции, в связи с чем не достигается даже приблизительного хим. равновесия. Отмечается, что уплотнению черепка наиболее способствует образование хим. соединений, имеющих т. пл. <900° и тем самым обусловливающие возможность спекания. Е. Штейн

Изучено влияние добавки $CaCO_3$ (5, 10, 20, 30, 40%) к глине, не содержащей каробнатов (глина S). Установлено, что: т-ра начала размягчения при возрастающем содержании $CaCO_3$ (до 30%) понижается на 60°; интервал между началом усадки и началом деформации суживается на 240—20°, а «т-ра плавления» уменьшается на 160—50°; интервал вспучивания суживается и при достаточной добавке $CaCO_3$ наблюдается плавление без вспучивания. Установлено, что механич. прочность, т-ра размягчения и т-ра плавления понижаются при возрастающем кол-ве доломита, а водопоглощение увеличивается, но все эти изменения меньше, чем при соответствующих добавках $CaCO_3$. М. Карапетянц

Причиной растрескивания изделия являются модификационные превращения кварца. Опасность появления трещин при охлаждении тем более, чем выше содержание кварца в смеси и чем крупнее его зерна, чем быстрее охлаждается изделие в интервале 600—550° и чем оно массивнее. Прочность изделий падает, а водопоглощение меняется незначительно. Присутствие слюды в глине ведет к увеличению расширения между 600—900°. При охлаждении максим. расширение сдвигается в сторону более низких т-р. Авторы полагают, что это связано с р-циями в твердой фазе между каолином и слюдой, но не с влиянием жидкой фазы. Добавка монтмориллонита вызывает при ≈150° усадку образца. Выше 150° наблюдается небольшое расширение, а при 720° сильная усадка, что повышает прочность и уменьшает водопоглощение. Прочность увеличивается до оптимальной добавки, не изменяясь или снижаясь при увеличении ее. Водопоглощение продолжает уменьшаться. В. Тимашов

Описано влияние добавки каолинита и гидрата окиси железа к глинам двух видов (H — содержащая карбонаты, S — свободная от карбонатов) и отмечена сравнительно малая их эффективность. Слюдистые глинистые минералы крайне непостоянны по составу, что затрудняет изучение их влияния; по мнению автора, оно должно быть подобно действию добавок монтмориллонита. Проведенные исследования, совместно с общеизвестными данными о термич. поведении важнейших глинистых минералов, позволяют разбить процесс обжига на 5 периодов, точные температурные границы которых зависят от наличия карбонатов в исходных глинах: досушивания (окончание при 100—300°); протекания р-ций в твердом состоянии (окончание при 700—1100°); спекание без деформации (конец при 1030—1250°); размягчения (начало при 1030—1250°). М. Карапетянц

Рассматриваются процесс сушки глин, проходящий при 100—300°; период отвердевания, характерный образованием активных промежуточных фаз, способствующих созданию благоприятных предпосылок для процесса уплотнения материала; период спекания без наступления явлений деформаций как для глин, содержащих карбонаты, так и для глин, свободных от карбонатов; период размягчения и период охлаждения обожженного материала. Кроме того, описывается методика дифференциального термографич. анализа с целью установления колич. содержания минералов в глинах. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 1546. Е. Штейн

36923. **Электродвижущая сила в жидком глиняном тесте и скорость осаждения взвешенных частиц. Таката, Асано, Нагамати,** Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 109, 31—38 (японск.)

Изучался вопрос о взаимосвязи между э. д. с. в глиняном шликере и скоростью осаждения взвешенных частиц. В результате было установлено. 1. э. д. с. в глиняном шликере различна и зависит от вида мембран электрич. батарей, применяемых в электронных потенциометрах. Т-ра шликера также влияет на э. д. с., а именно э. д. с. быстро достигает равновесия при нагревании глиняного шликера. 2. Э. д. с. и скорость осаждения взвешенных частиц зависят также и от вида глины. Э. д. с. и скорость осаждения частиц находятся в прямой зависимости друг от друга, чем больше э. д. с., тем выше скорость осаждения взвешенных частиц. Величина э. д. с., кроме того, зависит и от минералогич. состава глины. Чем выше содержание монтмориллонита в глине, тем меньше э. д. с. и чем выше SiO_2/R_2O_3, тем больше э. д. с. 3. На величину э. д. с. оказывает влияние pH глиняного шликера. Как правило, чем выше pH, тем меньше э. д. с., но при добавлении к тесту цементной пыли каких-либо других основных добавок они хотя и увеличивают pH теста, но это повышение pH не оказывает никакого влияния на величину э. д. с. 4. Содержание мелассы в глиняном шликере до 0,05% при комнатной т-ре не оказывает большого влияния на скорость осаждения взвешенных частиц (на величину э. д. с. меласса оказывает некоторое влияние), но при нагревании шликера это влияние начинает проявляться довольно сильно. При соответствующем увеличении содержания мелассы можно добиться увеличения скорости осаждения взвешенных частиц и э. д. с. 5. При добавлении цементной пыли к глиняному шликеру сокращается время схватывания его и одновременно увеличивается э. д. с. и скорость осаждения взвешенных частиц. 6. При добавлении к шликеру $CaCl_2$, $AlCl_3$, $BaCl_2$ нейтрализуется электрич. заряд ионов глины и понижается электрич. потенциал. М. Гусев

36924. **Отмывка тонкомолотого обожженного глинозема от железа. Балкевич В. Л., Вчерашняя Е. З.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 145—150

Освещаются результаты опытов по изучению условий отмывки Al_2O_3 (обожженного при 1450°) от намо-

лотого Fe. Во время помола и в течение последующего стояния суспензии (С) попавшее в С Fe гидратируется, чему способствует его большая дисперсность. В результате гидратации образуется $Fe(OH)_3$, нерастворимая в H_2O, но растворимая в HCl с образованием $FeCl_3$. При отмывке Al_2O_3 в сфере р-ции, кроме Fe, H_2O и HCl, находится и Al_2O_3, которая влияет на скорость р-ции. Изучалась кинетика р-ции растворения Fe и $Fe(OH)_3$, содержащихся в С мокромолотого Al_2O_3, в зависимости от конц-ии к-ты, т-ры и длительности процесса. Установлено, что для полного растворения Fe необходимое кол-во к-ты должно быть в 1,5—2 раза больше, чем требуется по р-ции (при условии нагрева до 70—100°). При комнатной т-ре Fe не растворяется полностью, даже при 3-кратном избытке к-ты. Скорость осаждения С при постоянной конц-ии к-ты зависит от формы сосуда. С увеличением площади осаждения скорость эта увеличивается. Рационально применять для осаждения С широкие сосуды. Декантацию удобно проводить при высоком столбе жидкости. Целесообразно проводить осаждение и последующую декантацию в сосудах конич. формы. И. Михайлова

36925. **Добыча и обогащение глины. Робертс** (Mining and refining ball clays. Roberts J. W.), Ceramic Age, 1957, 70, № 4, 17—19 (англ.)

36926. **Сравнительные исследования глин из Вестервальда, Пфальца, Шатобриана. Никола** (Vergleichende Untersuchung von Tonen aus dem Westerwald, aus der Pfalz und aus der Gegend von Châteaubriant. Nicolas J.), Keram. Z., 1957, 9, № 12, 634—638 (нем.)

36927. **Свойства глин Латвийской ССР. Эйдук** (Latvijas PSR raksturīgāko māla īpašības. Eiduks I.), Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, 14, 99—122 (лат.; рез. русск.)

36928. **Бентонитовые глины. Сетх** (Bentonite or soap clay. Seth Somnath), Indian Ceram., 1956, 3, № 8, 255—257 (англ.)

Описаны свойства бентонитовых глин. Л. Плотников

36929. **Свойства и применение бентонита. Суто, Хаяси,** Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 10, 911—921 (японск.)

36930. **Исследование каолинов РНР и вопрос их эксплуатации. Стойкович, Лукач, Стойкович** (Contributiuni la cunoaşterea caolinurilor şi problema valorificării lor. Stoicovici Eugen, Lukacs Ileana, Stoicovici Florica), Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 1957, 8, № 1-2, 99—122 (рум.; рез. русск., франц.)

36931. **Разложение серпентина соляной кислотой. Кайда, Тиаси** (Kaida Takeo, Chiashi Kazuhiro), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 518—520 (японск.)

36932. **Разложение апарита и апаритовой руды растворами сернистого натрия. Антонова В. И., Бектуров А. Б.,** Тр. ин-та хим. наук. АН КазССР, 1957, 1, 60—70

36933. **Сообщение об использовании высокоизвестковых сланцев. Коффин** (Survey of uses for a high-lime shale. Coffin L. B.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 11, 419—421 (англ.)

Излагаются результаты изучения доломитизированных сланцев керамич. отделением Ньюйоркского университета. При влажности 16,25—17,7% материал обладает прекрасными рабочими свойствами для изготовления изделий методом протягивания через мундштуки. Воздушная усадка для разных композиций колеблется в пределах 1,92—3,47% и усадка при обжиге 1000° в пределах 2,3—4,9%, что исключает растрескивание и деформацию изделий при обжиге. Добавление 10% волластонита снижает усадку. Добавка волластонита (10%) повышает механич. прочность на излом в воздушно-сухом состоянии с 20 до 25 *кг/см²*. Материал обладает широким интервалом спекания в пределах 06—02 SK. С. Туманов

36934. **Машина для резки сланцеватых глин. Айви** (Shale planers. Ivey Ray), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 9, 352—353 (англ.)

Описывается устройство современных машин для выработки сланцеватых глин на карьере. Принцип работы машины заключается в срезании движущимися ножами глинистого пласта сверху донизу. Указывается на целесообразность использования этих машин только при сплошной выработке глин или глинистых сланцев. Описываются некоторые усовершенствования в конструкции машины. Г. Масленникова

См. также: Определение Ва в силикатных породах 35893.

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

36935. **Наука о керамике в СССР. Безбородов М. А.,** Стекло и керамика, 1957, № 11, 25—28

36936. **О развитии силикатов и новых видов керамики. Кёниг, Смок** (What's going on in this field of ours. Koenig John H., Smoke Edward J.), Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 11, 431—432 (англ.)

Обзор современных технич. достижений в области стекла, покрытий, огнеупоров, керметов, электронной керамики. В. Клыкова

36937. **Химикалии, применяемые в производстве керамических красок. Генри** (Chemicals used in the manufacture of ceramic colors. Henry Paul), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 11, 431—432 (англ.)

Кратко излагается роль основных компонентов при получении желтых, оранжевых, красных, пинковых, синих, зеленых, черных и коричневых керамич. пигментов. Отмечается, что во всех этих твердофазовых р-циях имеет место миграция атомов, обусловливающая изменение кристаллич. структуры. С. Туманов

36938. **Новое в производстве фаянса. II. Усовершенствования в производстве столовой посуды. Шоу** (Changes in the sliphouse. Modernisation in the potteries. 2. Shaw Kenneth), Pottery and Glass, 1957, 35, № 11, 348—353 (англ.)

Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 15191. В. Клыкова

36939. **Интенсификация обжига строительного фаянса в периодических печах. Добужинский, Черепнин** (Intensyfikacja wypalania fajansu sanitarnego w piecach okresowych. Doburzyński W. L., Czerepnin P. G.), Szkło i ceram., 1957, 8, № 12, 340—341 (польск.)

Перевод см. РЖХим, 1957, 45240.

36940. **Тальк — основное сырье для производства стеатитовых масс. Омелянчук** (Talk — podstawowy surowiec tworzyw steatytowych. Omelańczuk Jan), Szkło i ceram., 1957, 8, № 12, 335—336 (польск.)

36941. **Измерение диэлектрических потерь и диэлектрической постоянной керамических материалов.—** (Měřeni dielektrických ztrát a dielektrické konstanty keramických materiálu.—), Sklář a keramik, 1957, 7, № 7, 220—221 (чешск.)

В связи с крит. замечаниями по статье О. Гулевича (РЖХим, 1957, 1604), приведен ряд уточнений и дополнений к статье. С. Глебов

36942. **Об электрострикции керамики из $BaTiO_3$. Такэда** (Takeda Akitsu), Кобаяси ригаку кэн-

кюсё хококу, Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res., 1957, 7, № 1, 59—60 (японск.; рез. англ.)

36943. **Некоторые свойства корундовой керамики с добавками ZrO_2, Cr_2O_3, TiO_2 и MgO. Полубояринов Д. Н., Силина Н. Н.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 155—163

Изучали фазовый состав, микроструктуру, огнеупорность, деформацию под нагрузкой, прочность при изгибе и термостойкость корундовой керамики (КК). Добавка 1—5% нестабилизированной ZrO_2 повышает термостойкость КК. Применение добавок стабилизированной ZrO_2 нецелесообразно, так как в присутствии Al_2O_3 происходит ее дестабилизация, свойства КК не улучшаются, а показатели деформации под нагрузкой ухудшаются по сравнению с КК с нестабилизированной ZrO_2. Добавки 1—5%-ной Cr_2O_3 несколько повышают т-ру деформации под нагрузкой. Введение 1—2% MgO способствует получению мелкокристаллич. структуры, повышению прочности и снижению термостойкости. Применение добавок 0,5—1% TiO_2 в произ-ве КК весьма целесообразно вследствие снижения т-ры обжига (на 200°) и повышения термостойкости при сохранении таких же огнеупорных свойств и механич. прочности, как у 100% Al_2O_3. В. Злочевский

36944. **Испытания керамического сырья и изделий. Леман** (Die Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe. Lehmann Hans), Glas-Email-Keramo-Technik, 1957, 8, № 10, 381—389 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Рассматриваются методика и аппаратура для определения минералогич. состава, уд. веса, размера зерен, степени гидратации, пластичности, огнеупорности, пористости, давления истечения, растворимых в воде примесей, усадки и расширения, теплопроводности, термостойкости, механич. свойств и шлакоустойчивости керамич. сырьевых материалов и готовых изделий. Библ. 19 назв. В. Кушаковский

36945. **Сообщения Шведского исследовательского института кирпичной промышленности. Устройство и эксплуатация морозильной камеры.—** (Mitteilungen der Prüf- und Forschungsstelle der Schweiz. Ziegelindustrie. Aufbau und Betriebsweise der Frostprüfanlage.—), Schweiz. Tonwaren — Ind., 1957, 60, № 12, 3—4, 5—6 (нем.)

Описано устройство и приводится схема работы морозильной камеры, обеспечивающей автоматич. проведение всех циклов замораживания и оттаивания кирпича. Возможны два варианта работы: 1) при постоянной продолжительности циклов замораживания и оттаивания, 2) при заранее заданных т-рах замораживания и оттаивания кирпича. При работе по 1-му варианту может заранее задаваться различная продолжительность отдельных циклов. Максим. кол-во циклов в течение 24 час.— 12. При работе по 2-му варианту в центре кирпича устанавливается контактный термометр, с помощью которого обеспечивается начало процесса замораживания при т-ре 3° и оттаивания при т-ре —3°. Продолжительность полного цикла по этому варианту 5—6 час. Наружные размеры морозильной камеры: длина 135 *см*, высота 122 *см*, ширина 86 *см*, полезный объем 145 *л*. П. Беренштейн

36946. **Изготовление строительного кирпича нормального размера из кирпичной мелочи и связующей глины (Берлин). Мир** (Die Herstellung von Normalformat — Vollziegeln aus Ziegelmehl und Bindeton in Berlin. Miehr Wilhelm), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 8, 252—254 (нем.)

Кирпичная мелочь (зерна 0—3 *мм*) смешивается с небольшим кол-вом глины. Из массы сухим способом формуют кирпич и обжигают в туннельной печи при 1030—1040°. Л. Плотников

36947. **Заводы в Пакистане по производству кирпича, плитки и труб. Сиддики** (Brick, tile and pipe plants in Pakistan. Siddiqui M. Z.), Brit. Clayworker, 1957, 66, № 788, 261—263 (англ.)

36948. **Механизация производства облицовочного кирпича. Лингль** (Mechanisation in the production of split tiles. Lingl H.), Interceram, 1956, № 5, 50—52 (англ.)

Приведены схема произ-ва, фотографии автоматизированного резательного стола, машины для нанесения глазури, подъемника для отформованных изделий. Л. Плотников

36949. **Новое на заводах облицовочных плиток.—** (Universal shows what's new and useful in wall tile plants.—), Ceramic Ind., 1956, 67, № 3, 106—108 (англ.)

Описывается механизированный процесс изготовления облицовочных плиток на з-дах фирмы Universal Pottery. Указываются основные показатели степени развития современного произ-ва плиток: использование сырьевых материалов, упакованных в мешки в строго установленных кол-вах, нормированная загрузка шихты, механизированное оформление изделий на автоматич. и полуавтоматич. прессах, автоматич. зачистка полуфабриката, оригинальная автоматич. загрузка и выгрузка изделий из кольцевой туннельной печи с помощью 2 спец. вращающихся платформ, осмотр и сортировка готовых изделий на конвейере. Весь процесс произ-ва полностью автоматизирован. Г. Масленникова

36950. **Развитие способов сушки калиброванных облицовочных плиток. Юга** (Vývoj sušení kalibrovaných obkládaček. Juha J.), Stavivo, 1957, 35, № 10, 412—415 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

На керамич. з-де Горни Бриза (Чехословакия) облицовочные плитки торцуют по мокрому способу на автоматах до точного размера 150 × 150 *мм*. Перед глазуровкой плитки сушат в туннельных сушилках при 100—110° в течение 28—36 час. При сушке на плитках иногда появляются «ванадиевые выцветы» светло-желтой окраски, которые после обжига придают глазури светло-серый оттенок. Еще в 1937 г. было установлено, что если сушку плиток производить при т-ре ⩾150°, то выцветы не появляются. Начиная с 1946 г., на з-де было спроектировано и опробовано 3 типа сушилок для плиток, торцованных по мокрому способу: а) трехканальная конвейерная с отоплением генераторным газом; б) одноканальная с толкателем и сушкой плиток на поду с отоплением газом; в) одноканальная конвейерная с горелками беспламенного сжигания генераторного или светильного газа. Их использование позволило сократить время сушки плиток до 2—4 мин. без вреда для изделий. Сравнение показало, что наиболее высокий к. п. д. (44,4%) имеет сушилка типа «в», тогда как к. п. д. туннельной сушилки равен 12,2%. Однако автор находит необходимым разработать способ сухой торцовки плиток, чтобы обойтись без их увлажнения и сушки. С. Глебов

36951. **Керамические плитки. Тида** (Chida Tomitaka), Кэнтику гидзюцу, Build Engng, 1957, № 76, 53—60 (японск.; рез. англ.)

36952. **Обжиг плиток в многоканальных муфельных печах. Топоркова А. А.,** Стекло и керамика, 1957, № 8, 26—27

Описан процесс произ-ва плиток для полов из местной глины (с очень коротким интервалом спекания) обжигом при 1150° в течение 6—8 час. в многоканальной печи длиной 8,3 *м*, имеющей 24 или 27 каналов. Благодаря обжигу плиток не в стопках, а на лещадках (по 2—4 шт. на каждой), и без капселей, удается

получить плитки требуемого водопоглощения и необходимой формы. Л. Плотников

36953. Производство и применение ковровой керамики. Лисицын Ю., Строит. материалы, 1957, № 12, 35—36

Описано произ-во ковровой керамики в Швеции, Германии, Австрии, Чехословакии, Италии, Франции. И. Михайлова

36954. Отбор тепла из печей для сушки изделий. Шох (In welcher Temperaturzone des Ofens wird die zum Trocknen notwendige Wärme am zweckmäßigsten abgezogen? Schoch Christian), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 8, 249—251 (нем.)

Приведен графоаналитич. метод определения кол-ва горячего воздуха, которое можно отобрать из печи для сушки изделий. Л. Плотников

36955. Разрушение шамотной кладки печи для обжига кирпича. Коноспицкий, Бауэр, Кёлер (Ungewöhnliche Zerstörungsvorgänge am Schamottemauerwerk von Ziegeleien. Konopicky, Bauer H., Köhler E.), Ziegelindustrie, 1957, **10**, № 8, 255—257 (нем.)

Внутренняя поверхность шамотной кладки кольцевых печей для обжига кирпича иногда подвергается разрушению с образованием белого, рыхлого, мучнистого слоя, содержащего повышенное кол-во Al_2O_3 и пониженное кол-во SiO_2. Внутренние слои шамотного кирпича, а также и рыхлый мучнистый слой содержат повышенное кол-во SO_3. Разрушение кладки объясняется действием HF, которая выделяется при обжиге из глины кирпича-сырца в присутствии водяных паров в виде щел. солей плавиковой к-ты. При увеличении содержания в глине $CaCO_3$ кол-во образующейся HF уменьшается. Л. Плотников

36956. Новые гидравлические прессы для испытания стройматериалов. Авдеев Б. А., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 12, 1507—1508

36957. О футеровочном кирпиче малого размера для разливочных ковшей. Тайкабуцу когё, Refractories, 1957, № 37, 31—33 (японск.)

36958. Огнеупоры для вращающихся цементных печей. Ключаров Я. В., Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, **12**, 375—378. Дискус., 379—402

Взаимодействие хромомагнезитового огнеупора (ХМО) с портланд-цементным клинкером (ПЦК) зависит от фазового состава клинкера. При ПЦК с легким обжигом ($C_3A + C_4AF = 21—25\%$; $C_3S + C_2S = 68—77\%$) на футеровке образуется толстая, прочная и весьма плотная обмазка, препятствующая диффузии щелочей и серного ангидрида. В результате взаимодействия ХМО и ПЦК образуются низкотемпературные тройные Ca-Mg-силикаты и другие соединения и эвтектич. смеси, понижающие т-ру размягчения ХМО; огнеупор приобретает зональное строение. Для ПЦК с трудным обжигом ($C_3A + C_4AF = 17—20\%$; $C_3S + C_2S = 78—81\%$) на футеровке образуется менее толстая и прочная пористая обмазка, через которую легко проникают щелочи и серный ангидрид. Щел. новообразования откладываются на границе горячей и холодной зон, образуя промежуточную зону. Изменение толщины футеровки от 200 до 115 *мм* принципиально не меняет характера взаимодействия ПЦК с ХМО. Водяное охлаждение позволяет уменьшить диффузию щелочей и серного ангидрида за счет более толстой и плотной обмазки. Б. Варшал

36959. Высокоогнеупорные изделия для цельноосновной мартеновской печи и пути повышения их стойкости. Френкель А. С., Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии. М-во черной металлургии СССР, 1957, 12, 62—84. Дискус., 153—169

Обзор. Описано изготовление хромомагнезитовых и других огнеупорных изделий для мартеновских печей в СССР и за границей и рассматриваются пути повышения их стойкости. Для повышения стойкости хромомагнезитовых изделий в сводах мартеновских печей необходимо уменьшение капиллярного всасывания, повышение устойчивости к воздействию окислов Fe (ведущий фактор) и уменьшение усадки при высоких т-рах. Значительное повышение стойкости может быть достигнуто путем применения исходного сырья с миним. содержанием примесей, понижения содержания хромита до 20%, отсева мелких фракций хромита, применения плотных разностей кемпирсайского хромита, максим. снижения кажущейся и условной пористости, повышения плотности сырца и применения высокотемпературного обжига. В. Злочевский

36960. Гранулирование металлургического и каустического магнезитовых порошков. Брон В. А., Дьячков П. Н., Огнеупоры, 1957, № 11, 504—513

Исследован процесс гранулирования (процесс превращения увлажненных дисперсных частиц в округлые комочки) отсева (< 2 *мм*) металлургич. и каустич. магнезита шахтных и вращающихся печей з-да «Магнезит». Разработана технология этого процесса и режим работы тарельчатого гранулятора. Установлено, что при гранулировании металлургич. магнезита необходимо вводить добавку 15% каустич. магнезита, а в качестве смачивающей жидкости использовать р-р сульфитно-спиртовой барды плотностью 1,0—1,15. Для придания гранулам необходимой прочности их необходимо сушить. Разработана методика определения механич. прочности гранул при сжатии на рычажном приборе 051. Установлено, что при нагреве гранул из каустич. магнезита до 300—1200° механич. прочность их уменьшается и становится миним. при 1000°, в интервале т-р 800—1100° она близка к механич. прочности зерен сырого магнезита, обожженных при тех же т-рах. Пористость гранул из шихты 85% металлургич. и 15% каустич. магнезита равна 29%, из каустич. магнезита 35—40%. Снижение пористости гранул из каустич. магнезита достигнута введением спекающих добавок — окалины титаномагнетитового концентрата совместно с известью или доломитом или без них. Возможность эффективного использования гранул из отсева металлургич. и каустич. магнезита подтверждена опытом наварки подин мартеновских печей при текущих ремонтах. Г. Масленникова

36961. Новые огнеупорные материалы в сталеплавильном производстве. Гавриш Д. И., Тр. Научно-техн. о-ва черной металлургии, 1957, 18, 119—125

Обзор выполненных в СССР работ за 1957 г. В. Злочевский

36962. Огнеупорные стаканы для непрерывной разливки спокойной углеродистой стали. Стрелец В. М., Караулов А. Г., Зозуля И. С., Огнеупоры, 1957, № 11, 483—492

Описываются состав, технологич. процесс, свойства и результаты применения глинисто-графитовых стаканов (ГС) и бикерамич. шамотных стаканов (ШС), рабочая поверхность которых покрыта 8—10-*мм* слоем глинисто-графитовой массы (ГМ). При разливке стали марки СТ-3 при применении ГС из 16 плавок потребовалось прожигать стакан кислородом на 8 плавках, а при ШС, покрытых ГМ — только на одной плавке; износ за горячий час ГС составил в среднем 3,5 *мм*, а ШС, покрытых ГМ, 3,75 *мм*. Оба типа стаканов могут быть рекомендованы для непрерывной разливки стали СТ-3 и других спокойных углеродистых сталей. Для кипящих марок необходимо работать над подбором более стойких стаканов. Библ. 18 назв. В. Злочевский

36963. Некоторые свойства американского кирпича из окиси циркония. Сомия, Ямаути (Several pro-

perties of American zirconia bricks. Somiya Shigeyuki, Yamauchi Toshiyoshi), Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 739, 186—190 (японск.; рез. англ.)

Исследовали кирпич из твердой и плотной ZrO_2 и изоляционный кирпич из ZrO_2 и Al_2O_3. Приведены данные о величине зерна, микроскопич. исследования, рентгеноанализ, хим. состав и физ. свойства (термич. расширение, теплопроводность, коррозионная стойкость). Установлено, что ZrO_2 имеет низкую теплопроводность и высокую коррозионную стойкость. При обжиге кирпича из ZrO_2 в контакте с прокатной окалиной при 1750° в течение 1 часа поры в кирпиче значительно увеличивались. Из резюме авторов

36964. **Быстрорежущие керамические резцы. Меткаф** (Why ceramic tools can cut faster. Metcalfe Arthur G.), Metalwork. Product., 1957, 101, № 24, 1023—1024 (англ.)

Скорость резания в основном ограничивается т-рой, развиваемой при резании, так как при высоких т-рах происходит приваривание стружки к резцу (Р), что приводит к быстрому изнашиванию последнего. Керамич. Р (на основе TiB_2, ZrB_2, AlB_2, Al_2O_3, WC, TiC) позволяют применять большие скорости резания по сравнению со стальными Р. Для Р на основе боридов Cr, Ti, Zr, Al т-ра, при которой происходит сваривание стали с твердыми частицами Р, составляет 1250° для первых трех и 1450° для последнего, для Р на основе WC и TiC — 1350° и 1400° соответственно и для Р на основе Al_2O_3 — выше 1570°. Отмечается, что Р на основе боридов имеют преимущества перед карбидными Р. Особенно заслуживают внимания Р на основе AlB_2. Применение Р на основе Al_2O_3 при современном уровне техники менее перспективно вследствие хрупкости таких Р. В работе приведены зависимость твердости различных Р от т-ры, зависимость т-ры резания стали от скорости резания и продолжительность службы различных Р при различных скоростях резания. В. Кушаковский

36965. **Керамические покрытия из солевых растворов. Диккинсон** (Solution ceramics. Dickinson T. A.), Metal Finish. J., 1956, 2, № 17, 145—150 (англ.)

В Иллинойском технологическом институте разработана новая технология получения и нанесения на поверхность алюминия, стали, меди и других легких металлов, жароупорность которых не допускает применения фарфоровых эмалей, огнестойких пленок из окислов хрома, алюминия, церия, кобальта, никеля, циркония и лантана. Окислы наносятся в виде водн. р-ров нитратов, карбонатов, хроматов, молибдатов и ванадатов способом пульверизации на предварительно очищ. и нагретые металлич. поверхности. Поверхности некоторых металлов (алюминий, основная сталь и др.), не выдерживающие пескоструйной очистки, предпочтительнее подвергать хим. очистке, особенно в целях лучшей адгезии хроматных и фосфатных пленок. Смесь из 25%-ного р-ра нитрата алюминия и 10%-ного р-ра нитрата хрома в равных объемных кол-вах наносилась на стальные пластинки, предварительно нагретые до 315°. Пленки имели хорошее сцепление, малую пористость и превосходную термостойкость. Изменение цвета пленки наступает в результате нагревания при 648° в течение нескольких минут. При постепенном увеличении в смеси нитрата хрома (от 0 до 100%), цвет меняется от белого к черному через промежуточные цвета. Комбинации р-ров хромата аммония и аммиачно-карбонатного р-ра цирконила (АКЦ) наносились на стальные пластинки, предварительно нагретые до 260°. Во всех пропорциях комбинации оказывались стабильными. Молибдат аммония реагирует с р-ром АКЦ тем заметнее, чем выше конц-ия молибдата. Ванадат аммония, вследствие малой растворимости в воде, может добавляться к р-ру АКЦ в кол-ве $\leqslant 2\%$ по весу. Для увеличения адгезии пленок из окиси циркония в р-р этого типа вводятся силикат натрия или силикон, действующие как связки. Изучалось влияние защитной атмосферы (гелия) в пульверизационной камере. Установлено, что термич. разложение распыленного АКЦ протекает одинаково в атмосферах гелия и обычной: пленки из окиси циркония на нержавеющей стали, алюминии и меди получились хорошего качества и под микроскопом не обнаруживали заметной разницы в размере или структуре частиц. Отмечается хорошее качество пленки из окиси циркония на меди в атмосфере гелия; если медь нагревается на воздухе, то на ней образуется окалина, препятствующая адгезии окиси циркония с медью. Высказывается мнение, что пленки, имеющие решетчатую структуру из тонких частиц, могут применяться в качестве первичного покрытия под обычную керамич. эмаль, требующую обжига. Предполагается, что пленки из окислов найдут большое применение для художественных и декоративных эффектов, а также в произ-ве кухонной посуды и сантехнич. арматуры. Т. Лекарева

36966. **Новые керамические покрытия. Диккинсон** (New ceramic finishing materials. Dickinson T. A.), Industr. Finish. (Engl.), 1956, 9, № 102, 282—283, 285—286 (англ.)

36967. **О применении фосфатов алюминия в качестве связки для высокоогнеупорных покрытий по металлу. Дудеров Г. Н., Рыжиков В. И.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 190—198

Разработаны состав и технология нанесения на металлы покрытия на основе фосфатов Al (связка) и корунда (наполнитель). Огнеупорность покрытий при соотношении связки и корунда 1 : 1,5 (по весу), составляет 1960°. Максим. прочность сцепления металла с покрытием (92,6 *кг/см²*) получена на связке, имеющей соотношение гидроокиси Al и фосфорной к-ты, равное 1 : 2,06, при влажности 55—59%. Увеличение влажности и уменьшение содержания гидроокиси Al приводит к резкому понижению прочности и ухудшению внешнего вида покрытия (появление трещин, посечек и т. д.). Уменьшение влажности и увеличение содержания гидроокиси Al приводит к снижению прочности сцепления покрытия с металлом. Сушка покрытий должна производится при 265° в течение 6—8 час. Сушка при более низкой т-ре или менее продолжительная сушка не обеспечивает полного перехода фосфата Al из активной формы в неактивную, в результате чего покрытие при хранении на воздухе гидратируется. Сушка при более высокой т-ре нежелательна, так как это приводит к некоторому уменьшению прочности сцепления покрытия с металлом и увеличению хрупкости. Разработанные покрытия могут применяться для защиты металлич. конструкций, работающих при т-рах до 2000° при охлаждении внешней стороны металла и отсутствии значительных механич. нагрузок. Металлич. конструкции с покрытием стойки при обычных т-рах против коррозии. В. Кушаковский

36968. **Связующие материалы в керамике. Мазилиаускас** (Selective materials for ceramic bonds. Maziliauskas Stasys), Ceramic Age, 1957, 69, № 5, 17, 35—36 (англ.)

Приведены свойства связующих материалов минер. и органич. происхождения, применяемых при произ-ве абразивов. Л. Плотников

36969. **Виброотсев. Рассел** (Vibratory method of screening. Russell H. F.), Ceramic News, 1957, 6, № 6, 23 (англ.)

Описание оборудования, на котором можно произ-

водить виброотсев тонкоизмельченного материала с остатком 1—3% на сите 325 меш. Л. Плотников

36970 К. Труды 1-й Межвузовской конференции по современной технике диэлектриков и полупроводников. (Июнь 1956). Ленингр. электротехн. ин-т. Л., 1957, 420 стр., илл.

36971 К. Руководство по испытаниям глин для производства керамических строительных материалов. Ангеницкая Р. Б., Ольшанская З. И. Киев, Госстройиздат УССР, 1957, 211 стр., илл., 7 р. 55 к.

36972 П. Метод выращивания кристаллов нефелина. Уошкен, Бургер (Method of growing nepheline crystals. Washken Edward, Buerger Martin J.) [United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2766105, 09.10.56

Описан метод выращивания из многокомпонентного расплава прозрачных монокристаллов нефелина ($NaAlSiO_4$), обладающих пьезоэлектрич. свойствами. Для выращивания кристаллов плавят в графитовом или платиновом тиглях в муфельной трубчатой печи 400 *г* смеси кремневой к-ты с Al_2O_3 и Na_2CO_3, взятых в стехиометрич. соотношении. В качестве минерализатора добавляют 14 вес.% LiF. После выдержки при 1200° в течение 2—4 час. т-ру понижают до 915° и в расплав на нихромовом прутке вводят затравку. В продолжение 24 час. выдержки время от времени (несколько минут каждый час) расплав очень осторожно перемешивают. После выдержки пруток поднимают и позволяют жидкости стекать с друзы образовавшихся кристаллов. Метод гарантирует получение кристаллов до 6,3 *мм* в диаметре. В. Кушаковский

36973 П. Способ получения парафиновых и глинистых дисперсий. Портер (Method of making a wax and clay dispersion. Porter Rotheus B., Jr), [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2764499, 25.09.56

Для улучшения формовочных и смазочных свойств керамич. масс иногда применяют масляные эмульсии, вводимые в массу в относительно больших кол-вах (10—30% эмульгирующего агента (ЭА) в пересчете на масло). Проведенные исследования показали, что введение больших кол-в ЭА необязательно и нецелесообразно; было установлено, что если кол-во ЭА сведено к минимуму, необходимому для получения стабильной эмульсии, то такая эмульсия сохраняет свою стабильность на всем протяжении технологич. процесса; было также найдено, что эмульсии, содержащие нормальные твердые парафины (П), твердеющие при т-ре $\sim < 43°$, придают массе лучшие формовочные и смазочные свойства, чем масла, и, кроме того, повышают прочность сырца. Слово П обозначает здесь любой пластичный, аморфный или кристаллич. состав, обладающий т. пл. ~ 43—93° и нулевой зольностью при нагреве до 500°. Применение П с более низкой т-рой плавления нецелесообразно, ввиду снижения прочности сырца в теплую погоду; П с более высокой т-рой плавления плохо эмульгируются с водой. Патентуется способ формования изделий из тонкодисперсной глины и водн. дисперсии (Д) П, состоящей из операций приготовления коллоидальной водн. Д, смешения ее с глиной в соотношениях, обеспечивающих получение пластичной массы, и формования изделий из этой массы под давлением. Д готовят из следующих компонентов: I — П или смеси П, имеющих т. пл. ~ 43—93°, которые нагревают до т-ры, на 5—11° превышающей т-ру плавления; II — диспергатора, выбранного из группы катионитных или анионитных диспергирующих агентов (натриевый лигнит сульфонат, амино казеинаты, поливиниловый спирт, полигликольные эфиры и др.); III — воды. Указанную Д измельчают, не охлаждая в коллоидальной мельнице, до получения частиц < 2 μ. Содержание диспергатора в Д составляет 3,5—8% от веса П, предпочтительно 5—7,5%; содержание П в Д 0,5—12% от веса глины. Вместо П рекомендуется применять смесь кристаллич. П и гидрированного триглицерида касторового масла. В. Злочевский

36974 П. Обесцвечивание и рафинирование каолина. Мукан, Японск. пат. 4315, 24.06.55

Каолин, окрашенный в различные цвета с содержащимися в нем примесями, отмучивают в водн. р-рах растворимого стекла, пирофосфата натрия, NaOH, Na_2CO_3 и других щел. пептизаторов и получают взвесь, содержащую только лишь мельчайшие частицы каолина. К этой взвеси добавляют гидросульфаты или к-ты и все это хорошо перемешивают. К полученной смеси добавляют осаждающий агент и осаждают каолин с более высокой степенью белизны. Пример. Смесь из 1 *кг* природного агальматолита, 2 *г* пептизатора и 1 *л* воды размалывается в паровой мельнице 2 часа. Затем все это помещают в какой-либо чан, добавляют соответствующее кол-во воды, доводят pH р-ра до 7,2—7,5 и оставляют в покое на 2 часа. После этого осторожно отделяют верхний слой суспензии (толщиной ~20 *см*), содержащий зерна агальматолита ⩽5 μ, добавляют по 3—10 *г* бисульфата натрия и сульфата цинка, затем добавляют уксусную к-ту в кол-ве, необходимом, чтобы pH суспензии был не выше 6, и перемешивают ~2 мин. Затем добавляют ~ 0,02% квасцов, все это хорошо перемешивают, дают отстояться, отделяют нижний слой от р-ра, удаляют под прессом воду и просушивают при 70°. М. Гусев

36975 П. Изготовление пластин из слюды. Мак-Даниэл, Сейлс (Reconstituted mica sheet. McDaniel William T., Jr, Sales Philip N.) [Farnam Manufacturing Co. Inc.]. Пат. США 2760879, 28.08.56

Усовершенствованные электро- и теплоизолирующие изделия состоят из 50—95% тонкоизмельченной, расщепленной слюды и 5—50% связки — водн. р-ра алюмофосфата с соотношением $Al_2O_3 : P_2O_5$ от 1 : 3 до 2 : 3. Эти изделия характеризуются электрич. прочностью, превышающей 9,85 *кв/мм*, при измерении с помощью электродов диам. 6,35 *мм*. Изделия в форме пластин, полученные в результате тепловой обработки и прессования, характеризуются высокой прочностью и высоким тепловым сопротивлением при сохранении хороших диэлектрич. свойств при высоких т-рах. Процесс изготовления пластин из слюды включает помол листочков слюды до тонкодисперсных, полностью расщепленных частиц, смешивание основного материала с водн. р-ром 5—50% алюмофосфата в виде пульпы, экстрагирование избытка пульпы и эффективное физ. соединение алюмофосфата и слюды в пластины при нагревании их до т-ры ⩾230° после прессования пластин. Патентуется также способ изготовления изделий из слюды, характеризующихся высокой механич. и электрич. прочностью, включающий предварительный нагрев (до т-ры 695—775°) листочков слюды, затем их помол до получения тонкодисперсных, расщепленных частиц слюды, смешивание последних с 5—50% водн. р-ра алюмофосфата в виде пульпы, экстрагирование избытка р-ра, частичная дегидратация пластин, изготовление из частично дегидратированных пластин изделий необходимой формы и нагрев последних до т-ры ⩾230°. Г. Масленникова

36976 П. Метод получения улучшенного монокристаллического материала с высоким коэффициентом преломления. Меркер (Method for producing improved monocrystalline refractive material. Merker Leon) [National Lead Co.]. Пат. США 2777255, 15.01.57

Сплавлением дисперсного порошка титаната стронция в кислородо-водородном пламени можно приготовить крупные черные монокристаллы $SrTiO_3$, обладающие высоким показателем преломления (2,4) и дисперсией, равной 13. Двойная окислительная обработка таких монокристаллов позволяет улучшить их свойства и получить прозрачные белые стеклоподобные кристаллы, приготовленные для изготовления оптич. объективов (призмы, короткофокусные линзы с высокой апертурой) и драгоценных камней. $SrTiO_3$ готовят прокаливанием осажденного оксалата Sr и Ti при 500°. Из измельченного порошка за 2 часа выращивают бульку, достигающую 25 *мм* в длину и 13 *мм* в ширину. Для снятия напряжений полученную бульку нагревают при 1000—1700° в течение 12—180 час., причем цвет бульки изменяется от черного до пурпурного или розового. Для полного обесцвечивания и получения прозрачного кристалла последний прокаливают при 200—500° в течение 6—80 час. В. Кушаковский

36977 П. **Производство керамических материалов, не расширяющихся при нагревании. Йосики** [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 8034, 7.12.54

Приготовляют смесь порошков минералов, содержащих $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ с пассивным коэф. теплового расширения, с порошками минералов, содержащих щел. земли, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ или силикаты щел. земель с активным коэф. теплового расширения и не вступающих в р-цию с порошком минералов, указанных в начале. К полученной смеси добавляют в качестве связки кордиерит или какой-либо другой материал, содержащий SiO_2, и, если необходимо, добавляют некоторое кол-во пластификатора, напр. декстрина; полученную смесь формуют и обжигают при 1200—1500°. Пример. β-эвкриптит ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) и анортит ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) размельчают в шаровой мельнице до 200 меш и приготовляют смесь из 55% β-эвкриптита и 45% анортита, в качестве связки прибавляют 7% порошка кордиерита и 10% р-ра декстрина (конц-ия его 0,1 *г/см³*). Делают замес, формуют, сушат и обжигают в течение 5 час. при 1400°. Кажущийся уд. вес такого материала 2,53, пористость 13,0%, прочность на сжатие 530 *кг/см²*; коэф. теплового расширения (при 25—100°) равен нулю. М. Гусев

36978 П. **Сваривание фарфора с металлами и сплавами. Инуцука, Коями** [Токио сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 6441, 9.10.54

Между фарфором и металлом или сплавом, которые требуется сварить, помещается слой смеси порошка фарфора с порошком металла или сплава и все прессуют под давлением и сплавляют при высокой т-ре в среде таких газов, как H_2 и N_2. Такой метод сваривания повышает не только механич., но и термич. прочность в местах соединения фарфора с металлом. Напр., при сваривании форстеритового фарфора со сплавом Fe-Cr или Fe-Ni берут 60% форстеритового фарфора и 40% порошка сплава. Размер зерен того и другого порошка 200—300 меш. После формовки указанным способов все это сплавляют в среде H_2 при 1300—1400°. М. Гусев

36979 П. **Высокотемпературные керамические составы. Марковка** (High temperature ceramic composition. Marcowka Chester A.) [United States. Atomic Energy Commission]. Пат. США 2766129, 9.10.56

Описаны плотные твердые керамич. покрытия для защиты нержавеющих сталей от окисления при нагревании до 1112° в течение 100 час. Для покрытия используют фритту, содержащую (в %): BeO 3, K_2O 1,7, MgO 3,8, Na_2O 9,9, Al_2O_3 6,1, SiO_2 72,5, TiO_2 3, полученную плавлением смеси указанных окислов с последующей грануляцией расплава. Шликер, используемый для нанесения на сталь, содержит (в вес. ч.): фритты 100, Al_2O_3 20, глины 9, La_2O_3 10 и воды 63. Полученный шликер наносят тонким слоем на сталь и нагревают до 1056° в течение 10 мин. до приплавления этого слоя. Оптим. толщина покрытия 0,025—0,076 *мм*. Указанным составом можно покрывать любые нержавеющие стали, не претерпевающие искривлений при нагревании до 1112° и крит. изменений при охлаждении. Наиболее пригодны аустенитные нержавеющие стали: 309 (25% Cr и 12% Ni) и 340 (25% Cr и 20% Ni). В. Кушаковский

36980 П. **Выпрямитель из двуокиси титана. Ле-Лу, Маринас** (Titanium dioxide rectifier. Le Loup Theodore E., Marinace John C.) [General Electric Co.]. Пат. США 2766509, 16.10.56

Предлагаются 3 метода получения выпрямителя из TiO_2. 1-й метод состоит в окислении одной поверхности Ti-пластинки, служащей затем в качестве электрода, нагреванием ее на воздухе от 4 час. при 600° до 2 час. при 800°, а также в восстановлении полученного слоя окисла нагреванием пластинки в H_2 от 8 час. при 600° до 4 час. при 800° и в покрытии восстановленного слоя металлич. (Bi, Pt, Ni) электродом. 2-й метод заключается в частичном окислении одной поверхности Ti-пластинки в атмосфере пара в течение ~4 час. при ~600° и в покрытии частично окисленной поверхности Ti-пластинки металлич. (Bi, Pt, Ni) электродом. 3-й метод отличается от 1-го продолжительностью процесса восстановления полученного слоя окисла нагреванием пластинки в H_2 в течение 4—8 час. при 600°. Функции электрода во всех случаях являются более ответственными, чем функции внутреннего восстановленного слоя. А. Черепанов

36981 П. **Феррошпинельные материалы и методы их изготовления. Херли, Симпкисс** (Ferrospinel bodies and methods of making same. Hurley Robert E., Simpkiss John O., Jr) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2762776, 11.09.56

Сырые образующие феррошпиналь окислы смешиваются при помоле в молотковой мельнице. Смесь прокаливается в течение часа при 1000° по охлаждении, частично спекшаяся масса дробится на молотковой или дисковой мельнице (она при этом нагревается до 80—100°). К ней добавляется 3 вес.% диэтиленгликолевого или метилового эфира смолы. При этой т-ре смоляной эфир представляет достаточно подвижную жидкость и хорошо смачивает тонкомолотые окислы. Смесь окислов можно смачивать и р-ром связующего в подходящих р-рителях, как, напр. ацетоне, ксилоле или метилэтиловом кетоне. Помол продолжается еще один час до получения однородной массы. Между стальными бегунками прессуются плотные шарики, которые затем размалываются в шаровой мельнице. Молотая масса для изготовления мелких изделий гранулируется через сито в 100—150 меш и для более крупных через сито в 40 меш, в таком виде она хорошо заполняет стальные формы и прессуется. Отформованные изделия в течение 2—3 час. нагреваются до 250—300° для разложения и испарения эфира и затем изделия обжигаются окончательно на т-ру 1000—1400°. В отличие от преимущественно применяющегося в настоящее время связующего — парафина изделия на новых связующих обладают большой механич. прочностью и не дают отходов при их транспортировке и обработке. С. Туманов

36982 П. **Смешанный феррит никель-цинк-ванадия. Пекарский** (Mixed nickel, zinc, vanadium ferrite. Piekarski Leon T.) [General Electric Co.]. Пат. США 2744873, 8.05.56

Смешанный кристаллич. феррит, обладающий улучшенными слабыми ферромагнитными свойствами,

представляет собой смесь ферритов Ni, Zn и V. Феррит содержит (в мол.%): Fe_2O_3 40—60, (лучше 47—55); ZnO 18—32 (лучше 25—30); V_2O_5 0,1—1 (лучше 0,4—0,75) и NiO 20—35. Рекомендуется в частности, состав (в мол.%): Fe_2O_3 47—49, ZnO 30, NiO 21,5, V_2O_5 0,5. При составлении шихты окись V обычно берется в форме V_2O_3 и V_2O_5. Смесь тонкоизмельченных (в мельнице для колл. размера частиц) окислов просушивают для удаления влаги, просевают через сито 40 меш, формуют и нагревают в течение 6 час. до 1100—1400°. После 4-часовой выдержки при 1100—1200° продукт охлаждают до комнатной т-ры в течение 8 час. Л. Херсонская

36983 П. Материалы для магнитных сердечников из окислов металлов. Такэн, Сугимото, Окамото [Кабусики Кайся Кагаку Кэнкюсё]. Японск. пат. 4380, 27.06.55

Берется смесь (в вес. ч.): из порошка Fe_2O_3 60—75, порошка MnO 6—25, ZnO 10—20 и ZrO_2 0,05—2, все это перемешивается, формуется и спекается при 1200—1400°. В результате добавления к смеси ZrO_2 первоначальная магнитная проницаемость (μ_0) несколько снизилась, но зато весьма сильно увеличился коэф. усиления по напряжению Q, а следовательно, значительно возросла величина $\mu_0 \times Q$. М. Гусев

36984 П. Скотофор и метод его приготовления. Медвед (Scotophor and method of making same. Medved David B.) [Philco Corp.]. Пат. США 2761846, 4.09.56

Разновидность природного содалита — розовый содалит или хакманит ($Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 2NaCl$), встречающийся весьма редко в природе, увеличивает интенсивность окраски после облучения УФ-лучами и обесцвечивается под воздействием дневного света. Предлагается метод получения в-ва, подобного натуральному содалиту, и метод превращения натурального или синтетич. содалита в хакманит, применяемый в качестве скотофора. Содалит приготовляют из тщательно перемешанной смеси NaCl, Al_2O_3, NaOH и SiO_2 стехиометрич. состава. Смесь нагревают в платиновом тигле до 1060° и выдерживают при этой т-ре 24—72 часа. В качестве минерализатора используют Na_2CO_3. После охлаждения получают в-во в виде кристаллов длиной до 1 *мм* с хим. свойствами природного содалита. Если т-ру печи поднять выше 1100°, то вместо содалита образуется стекло, которое становится рыже-коричневым после облучения рентгеновскими лучами. Для приготовления одного образца было израсходовано (в *г*): NaCl 1,1; Al_2O_3 3,06; NaOH 2,4; SiO_2 4,5; Na_2CO_3 2,1. Добавление к содалиту 1% CdO способствует появлению окраски после облучения УФ-светом с длиной волны 2537 A, однако такой содалит обесцвечивается лишь после нагревания до 300°. Если естественный или искусств. содалит нагреть в восстановительной атмосфере (в H_2 или графитовом тигле) при 1050° в течение 10—60 мин. и закалить до комнатной т-ры, то образуется хакманит, окрашивающийся в цвет фуксина после облучения УФ-лучами (2535 A) и обесцвечивающийся после выдержки на дневном свету. Синтетич. хакманит, активированный V_2O_3 (2,5%) и $CaCO_3$ (1,7%), приобретает окраску быстрее натурального хакманита и может быть полностью обесцвечен при дневном свете за несколько минут. Элементы Ti, Cu, Al, Ni, Mo и Sn ухудшают свойства хакманита. Окраска получающегося материала может быть изменена заменой NaCl другим галогеном щел. металла. В. Кушаковский

36985 П. Производство мозаичных плиток. Като Японск. пат. 2181, 26.03.56

На черепок, приготовленный из смеси состава (в %): полевого шпата 25, SiO_2 25, глины «Гайромэ» 10, глины «Кибуси» 10 и фарфоровой глины 30, наносят при помощи распылителя или другим каким-либо способом подглазурный слой, приготовленный из смеси состава (в вес.%): полевого шпата 77, извести 10, ZnO 3 и минерала уртита 10. Затем на подглазурный слой путем распыления при помощи спец. пульверизаторов наносят покровный слой глазури, приготовленной из смеси(в вес.%): полевой шпат 73, известь 10, ZnO 2, кремень (минерал) 5, розовый пигмент 9; состав пигмента (в %): $K_2Cr_2O_7$ 3, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 4, окись олова 50, известковый шпат 25, кремень 18 и пигмент цвета морской воды 1 (состав пигмента (в %): $Al(OH)_3$ 70, ZnO 30, CoO 10). Все это просушивают и обжигают при 1140°. Приводится описание некоторых пульверизаторов для нанесения глазурных покрытий. М. Гусев

36986 П. Способ изготовления термостойких керамических изделий. Крамер (Verfahren zur Herstellung temperaturwechselbeständiger keramischer Formkörper. Cramer Friedrich) [Elektrokeramik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1001175, 27.06.57

Способ изготовления термостойких керамич. изделий (ТКИ) с величиной линейного коэф. расширения (до 950°) < 0,4%, с содержанием 6—33% MgO, 20—77% Al_2O_3, 17—62% SiO_2 характеризуется тем, что исходными продуктами являются хромсодержащие шлаки и глинистые материалы. Напр., шлак состава (в %): Cr_2O_3 6,93, Fe_2O_3 2,10, Al_2O_3 26,03, MgO 37,68, CaO 1,82, SiO_2 25,44 дробится до величины частиц 0,2 *мм*. Состав шихты ТКИ (в %): шлака 37, шамота, также молотого до величины частиц в 2 *мм* 3, Брайтшейдовской глины 25, Шнайтенбахского каолина 25. Каолин размалывается с водой в течение 5 час. в шаровой мельнице, обезвоживается, сушится, увлажняется 13% воды, гранулируется пропуском через сито. Из полученной смеси методом прессования изготовляются изделия и обжигаются при 1380—1410°. Усадка при этом составляет 3%. Пламенем паяльной горелки можно отдельный участок поверхности изделия доводить до плавления без его растрескивания. Изделия могут изготовляться из этой массы и методом литья с добавлением соответствующих электролитов и методом пластичного формования. Приводится состав шихты ТКИ на более высокую т-ру обжига 1435—1460°; хромсодержащего шлака 38,1%, галлуазита 24,4%, прокаленной Al_2O_3 37,5%. Изготовление изделий из этой массы аналогично изготовлению из вышеуказанной массы. С. Туманов

36987 П. Огнеупорная масса. Брамстонг, Нурхеде, Якобсон (Eldfast massa. Bramstång T. E., Norrhede L. S. R., Jacobson U. C. H.) [Isolerings AB W. M. B.]. Шведск. пат. 157342, 18.12.56

Огнеупорная пористая масса, состоящая из смеси молотого кварца, огнеупорной глины и жидкого стекла (ЖС), отличается тем, что ЖС вводят в виде порошка из молотой сухой глыбы, и что к смеси добавляют ускоритель твердения также в порошке, действующий после добавки воды. Пористую структуру масса приобретает после добавки к смеси пенообразователя или путем вспенивания за счет вдувания воздуха, после сушки и обжига. Напр., смесь (в вес.%): кварца 72, глины 12, ЖС 15, Na_2SiF_6 0,4—2,5 смешивают с водой, добавляют пенообразователь, напр. казеин, взбивают, разливают по формам, сушат при 100° и обжигают при 800°. Т-ра применения до 1500°. К. Герцфельд

36988 П. Основные огнеупоры (Feuerfeste basische Werkstoffe) [Westdeutsche Kalk- und Portlandzement-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 966229, 18.07.57

Предлагается формовать изделия из смеси грубозернистых спеченных щел.-зем. окислов (доломит, CaO) и тонкомолотых карбонатов щел.-зем. металлов

на органич. связках. Т-ра обжига 300—900°. Полученные огнеупоры можно использовать до 1700—2000°.
В. Кушаковский

36989 П. **Капсели с автоматическим центрированием для обжига фарфора и других керамических изделий с остеклованным черепком** (Gazettes à centrage automatique pour fours à porcelaine et autres céramiques vitrifiées) [Soc. des Eelectrodes et Réfractaires Savoie]. Франц. пат. 1128183, 3.01.57

При политом обжиге в капселях фарфоровых тарелок происходит их усадка и опускание края. При загрязнении поверхности дна капселя ножки тарелок не во всех точках могут следовать усадке и в результате происходит деформация. Во избежание этих явлений предлагается новая форма тарелочного капселя с вырезанным дном и наличием кольцевой выемки, ширина которой соответствует усадке ножки изделия.
С. Туманов

36990 П. **Форма для керамических изделий** (Apparat til formning af keramiske genstande) [Alberto Ferrero, Fornaci Riunite S. p. A, **Jenik Vondrous**]. Датск. пат. 82297, 4.03.57

Форма (Ф) для прессования керамич. изделий, в частности кирпича, имеющая резиновую пластинку, закрепленную по краям Ф и натянутую над углублениями в дне формы, отличающаяся тем, что эта пластина приклеплена ко дну углублений Ф с помощью резиновых пальцев пластины, входящих в сквозные отверстия углублений дна Ф, причем пальцы имеют на конце головку, выходящую наружу из отверстия, которая удерживается нитью, привязанной к крючку на внешней поверхности Ф.
К. Герцфельд

См. также: История кирпичного произ-ва в России 35039. Система CaO-BaO-TiO_2 35398

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

36991. **Опыт усреднения астраханита на Красноусольском заводе. С м и р н о в Е. Н., Ш а и н И. Б.,** Тр. Всес. н.-и. ин-т стекла, 1957, вып. 37, 27—31

Астраханит из-за неоднородности состава до настоящего времени считался непригодным для стекловарения. Однако Красноусольский з-д, усредняя товарный астраханит при помощи секционного усреднителя, получил материал с отклонением в содержании $MgSO_4 \pm 1\%$ от среднеарифметич. значения, что позволяет использовать его как заменитель сульфата натрия.
С. Панич

36992. **Действие стекломассы на компоненты шихты и на скорость ее провара. Т у ш и н с к и й** (Oddziaływanie masy szklanej na poszczególne składniki zestawu oraz na sam zestaw. **T u s z y ń s k i W a c ł a v**), Szkło i ceram., 1957, 8, № 9, 239—241 (польск.)

С целью изучения влияния стекломассы на процесс провара шихты в ванных печах авторы провели изотермич. исследование разложения компонентов шихты, а также изучали р-ции, происходящие в отдельных пробах шихты и в шихте, соприкасающейся со стекломассой, методами дифференциального термич. анализа и гравиметрич. При соприкосновении со стекломассой сода начинает разлагаться при т-ре ниже 400° (т-ра размягчения этого стекла была 500°) и энергично разлагается при т-ре $\sim$ 600°. Известняк также разлагается в стекломассе значительно быстрее и при более низких т-рах, чем в тигле. Для интенсификации процесса варки авторы рекомендуют усиление соприкосновения частиц компонентов шихты со стекломассой.
Г. Глиндзич

36993. **Зависимость упругооптических коэффициентов стекла от его состава. Ш в и к к е р** (Komponentenabhängigkeit der spannungsoptischen Koeffizienten von Glas. **S c h w i e c k e r W e r n e r**), Glastechn. Ber., 1957, **30**, № 3, 84—88 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовалось влияние различных стеклообразующих окислов на упругооптич. коэф K стекол. Для определения K применялась эмпирич. установленная зависимость между тензором напряжения и двойным лучепреломлением. Обычно K определяется по ур-нию: $\Gamma = K \cdot \Lambda \cdot D(\sigma_1 - \sigma_2) = C \cdot D(\sigma_1 - \sigma_2)$, где Γ — относительная разность хода; λ — длина волны в *мμ*; D — толщина пластинки в *мм*; $\sigma_1 - \sigma_2$ — разность главных напряжений в *кг/мм²*; C — упругооптич. коэф., выраженный в брюстерах (br) (1 br $= 10^{-13}$ *см²/дн*). Для измерения K создают в одноосном гомог. образце напряжение сжатия или растяжения; измерение разности хода производится при помощи компенсаторов Бабине или Берека. Для кварцевого стекла $K = -6{,}3 \cdot 10^{-2}$ *мм/кГ*, $C = -3{,}5$ br. Приведены кривые, иллюстрирующие зависимость K от содержания (в вес. и мол.%): SiO_2 в свинцовых, боратных, бариевых, кальциевых и натриевых стеклах. Установлено, что при введении в исходное стекло сеткообразующих окислов происходит изменение объема первоначальной решетки вследствие уменьшения конц-ии ионов кислорода, что приводит к уменьшению величины K. Библ. 13 назв.
С. Иофе

36994. **Испытание стекла и стеклянных сосудов на термическую устойчивость. Л е н е р т** (Die Wärmestoßprüfung von Glas und Glasgefäßen. **L e h n e r t L o t h a r H.**), Glastechn. Ber., 1957, **30**, № 3, 79—84 (нем.; рез. англ., франц.)

Стекло обладает меньшей прочностью на растяжение, чем на сжатие, поэтому оно обычно разрушается под действием напряжений растяжения. Показано, что напряжения, возникающие при смене т-р в стеклянных пластинках, обусловливаются в основном следующими факторами: коэф. расширения, теплопроводностью, модулем упругости, коэф. Пуассона и прочностью на растяжение. Для стеклянных пластинок значительной толщины предложена ф-ла: $\Theta = \sigma_B(1 - \mu)/\alpha E$, где Θ — разность т-р, σ_B — прочность на растяжение, μ — коэф. Пуассона, α — коэф. линейного расширения, E — модуль упругости. На основе положения, что разрушение стекла наступает в том случае, когда в определенном месте превышена допустимая прочность на растяжение, обсуждается вопрос о термич. устойчивости стекла для следующих случаев: 1) полого цилиндра с тонкими стенками; 2) полого цилиндра с толстыми стенками; 3) стеклянных пластинок; 4) открытого края цилиндра; 5) закрытого края цилиндра. Термич. устойчивость полого стекла может быть значительно повышена, если создать в изделии определенные предварительные напряжения. Рассматривается влияние отдельных факторов при испытании стекла на термич. устойчивость по германским стандартам DIN 52321 и DIN 52325. Библ. 52 назв.
С. Иофе

36995. **Влияние стеклобоя на однородность стекломассы. Х м е л е н с к и й, Б е д н а ж** (Wpływ stłuczki na jednorodność masy szklanej. **C h m i e l e ń s k i J a n, B e d n a r z R o m a n a**), Szkło i ceram., 1957, 8, № 9, 235—239 (польск.)

Авторы поставили цель найти способ получения однородной стекломассы, пригодной для выработки дешевых изделий только из стеклобоя. Особые поверхностные свойства такой стекломассы и интенсивное взаимодействие ее с огнеупорами сильно ухудшают физ. свойства такого стекла, которое становится очень

хрупким. В статье утверждается, что путем механич. перемешивания можно получить из стеклобоя стекло, не уступающее по качеству стеклу, сваренному на шихте. Не рекомендуется применять большое кол-во стороннего стеклобоя, особенно в произ-ве тянутого листового стекла, во избежание вторичной мошки. На гомогенизацию стеклобоя оказывают хорошее влияние добавки соды. Е. Глиндзич

36996. Некоторые аспекты термической эволюции и стабилизации свойств стекла. Прод'омм (Certains aspects de l'évolution thermique et de la stabilisation de propriétés du verre. Prod'homme Lucien), Rev. optique, 1957, 36, № 7, 309—342 (франц.; рез. англ.)

Изучалась зависимость между т-рой Θ и показателем преломления *n* стекол различных типов: обычного боросиликатного крона, тяжелых баритовых кронов, нескольких флинтов — от легкого до сверхтяжелого; стеклообразного SiO_2, B_2O_3, буры, P_2O_5 с добавлениями фосфата натрия, сложного фосфатного стекла, окиси германия, окиси свинца, окиси сурьмы и окиси таллия. Используя вместе со своими данные Мольби для низких т-р и данные Винтер — Клейн для высоких т-р, автор получил 3 типа кривых зависимости $dn/d\Theta$ (тип B_2O_3, тип силикатных стекол и тип SiO_2). Отмечено, что изменения плотности и уд. рефракции происходят почти одинаково у всех стекол, будучи связаны с их вязкостью. Термич. коэф. рефракции соответствуют энергиям активации вязкости течения, имеющим максимумы в области трансформации, а $dn/d\Theta$ определяется разностью паралллельно идущих изменений расширения и уд. рефракции. Уменьшение плотности ведет к снижению показателя преломления, а рост рефракции, вызванный увеличением поляризуемости атомов, благодаря диссоциации агрегатов в стекле — к его повышению. Преимущественная роль вязкости подтверждается изучением зависимости поглощения и дисперсии от т-ры. На примере боросиликатного стекла показана важность хорошей стабилизации стекла и отмечено, что наблюденную длительность стабилизации можно связать с установившейся к данному моменту вязкостью стекла. Упомянуты попытки изучения влияния т-ры на спектры комбинационного рассеяния легкого флинта и фосфатного стекла. О. Молчанова

36997. О зависимости от времени внутренней релаксации зеркального стекла и об аномалиях температурной кривой изменения этого свойства у кварцевого стекла. Дег (Über die Zeitabhängigkeit der inneren Dämpfung von Spiegelglas und über Anomalien im Temperaturgang der inneren Dämpfung von Quarzglas. Deeg Emil), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 10, 303 (нем.)

Предварительное сообщение о влиянии времени, т-ры и некоторых других факторов на релаксацию «η» ионов в стеклах. Измерялась η плохо отожженного зеркального стекла состава (в %): SiO_2 73, CaO 13, Na_2O 13, Al_2O_3 1, в течение периода времени *t*, равного 1000 дней. Найдено, что изменение η следует закону: $\sqrt{\eta} = A - B\ln t$ (где *A* и *B* — константы); особенно резко η изменяется в первые 10 дней. Измеренное по депрессии точки нуля термич. последействие стеклянных термометров также показывает наличие линейной зависимости между $\sqrt{\eta}$ и $\ln t$. Установлено, что η возрастает при кратковременном нагревании испытуемых образцов или их облучения рентген. радиациями. Систематически исследованы изменения в зависимости от т-ры ряда свойств простейших силикатных стекол и двух образцов промышленного плавленого кварца (модуля упругости, скорости распространения звука, релаксации ионов) и установлен скачкообразный характер изменения η с т-рой для плавленого кварца. Библ. 2 назв. В. Полляк

36998. Испытания стойкости материалов к абразивному воздействию на песчаниковой шайбе.— (L'essai d'usure sur meule sablée.—), Bull. Réunion internat. lab. essais et rech. matér. et constr., 1957, № 34, 53—73 (франц.)

Описывается серия опытов по разработке стандартной методики определения стойкости материалов к абразивному воздействию на специально сконструированном песчаниковом шлифовальнике. Испытаниям подверглись: отожженное листовое стекло, неотожженные стеклянные плитки, черный мрамор различной структуры, разные виды песчаников, кварцит и аморфный кремнезем. В процессе испытаний изменялись: условия питания шлифовальника абразивом (непрерывное или периодич.), природа абразива (песок или карборунд), его гранулометрия, плотность абразивной суспензии, способ ее подачи на шлифовальник, форма и размеры образцов, скорость вращения шлифовальника, уд. давление на образцы, твердость материала шлифовальника, путь, проходимый при шлифовке, скорость вращения образцов на шлифовальнике, способы их крепления. В результате опытов выбрана и зафиксирована в соответствующих нормалях оптимальная методика стандартных испытаний материалов на стойкость к образивным воздействиям. В. Полляк

36999. Служба углеродистой футеровки в электродуговых флюсоплавильных печах. Пирогов А. А., Леве Е. Н., Огнеупоры, 1957, № 8, 345—348

При хим. взаимодействии компонентов шихты (кварцевый песок, марганцевая руда, плавиковый шпат, технич. глинозем) с углеродистой футеровкой происходит образование CO и F_2, что и является главной причиной ее разрушения; при этом CO и F_2 удаляются в атмосферу и не загрязняют расплавленный флюс. Набивная футеровка из углеродистой массы в 3—4 раза дешевле блочной футеровки. Применение съемных кожухов сокращает простой электропечей при ремонтах. Применение водяного охлаждения увеличивает стойкость углеродистой футеровки, но увеличивает тепловые потери и удлиняет продолжительность плавки. Л. Плотников

37000. Коэффициент полезного действия по расходу топлива ванных печей, вырабатывающих тарное стекло. Брёндум-Нильсон (The fuel efficiency of tank furnaces melting containerglass. Brøndum-Nielsen H.), J. Soc. Glass Technol., 1956, 40, № 196, 61N-77N (англ.)

На основе обширного материала автор разработал простой способ оценки среднего к. п. д. и расчета предварительного расхода топлива для печей с механизированной выработкой производительностью 15—125 т в сутки. Для 39 печей получены данные измерений для трех видов топлива: генераторного сырого и очищ газа и мазута. Обнаружена линейная зависимость $H = 4 + 0{,}367\ W$ (где *H* — средний расход тепла, *W* — производительность печи); применительно к практике последних лет рекомендуется пользоваться также ф-лой: $H = 2 + W/3$. Показано преимущество этих ф-л по сравнению с ур-ниями, предложенными другими авторами. При правильном конструировании, постройке и эксплуатации печи средний расход тепла, необходимый для обеспечения определенной производительности, вообще не зависит от размера печи. Библ. 10 назв. В. Роговцев

37001. Гидрохозяйственные проблемы, связанные с кислотной полировкой стекла. Носек, Кршепелка (Vodohospodářské problémy při leštění skla kyselinou. Nosek Jaromír, Křepelka Jiří), Sklář a keramik, 1957, 7, № 8, 228—229 (чешск.)

Для полировки и травления стекла применяется HF (к-та) 70—75%-ной конц-ии и 98%-ная H_2SO_4. Состав сточных вод (СВ) отличается от состава полировочных ванн не только конц-ией, но также иным отношением H_2SO_4 к HF (к-та). Дневная потеря HF к-ты достигает 20% от всего используемого для полирования кол-ва при т-ре ванны 60—70° при 5%-ных потерях H_2SO_4. Рассматриваются вопросы об отводе СВ и их нейтр-ции известняком. О. Брыкин

37002. **Предварительный расчет изменения точки таяния льда у термометров на основании быстрых измерений упругого последействия у тонких штабиков из термометрического стекла. Рётгер** (Vorausberechning der Eispunktsveränderungen bei Thermometern auf Grund von kurzfristigen Messungen der elastischen Nachwirkung an dünnen Stäben der Thermometergläser. Rötger Helmut), Silikattechnik, 1956, 7, № 12, 496—503 (нем.; рез. англ., русск.)

Излагается теория механизма термич. последействия, рассматривающая стекло как систему неплотных ячеек, внутри которых заключены ионы, напр., щел. металлов. Проводя аналогию между явлениями упругого и термич. последействия, автор дает ф-лы для расчетов повышения нулевой точки в термометрах. Произведенные по ф-лам примерные расчеты и графики, построенные для термометрич. стекол разного типа, показывают хорошее совпадение с эксперим. данными Шёнборна. Установленные зависимости позволили правильно вычислить абс. величины изменений точки таяния льда для различных термометров и условий эксперимента на основе быстрых измерений упругого последействия; это подтверждает приложимость изложенных представлений и ф-л для наблюдения за процессом релаксации. См. также РЖХим, 1956, 47755. Э. Житомирская

37003. **Способы предохранения измерительных стекол от разрушения. Зимке** (Two ways to stop gage glass breakage. Ziemke Paul C.), Chem. Engng, 1956, 63, № 11, 232, 234 (англ.)

Описан случай систематич. разрушения измерительных стеклянных трубок (ИСТ) длиной 1,5 *м* (вследствие явлений расширения и сжатия, осложняемого вибрацией насосов), установленных на цистернах с жидкостью, емк. > 1000 *гл* каждая. Для предотвращения разрушения ИСТ из них вырезалась средняя часть, которая заменялась гибким манжетом, уплотненным глифталевым цементом и закрепленным латунными зажимами. Позднее ИСТ стали изготавливать более короткими. Для измерения уровня цистерны стали снабжаться двумя трубками, одна из которых служила для измерений уровня жидкости верхней половины диаметра, другая — нижней. Н. Павлушкин

37004. **О взаимодействии стекла с агрессивными средами. Зак А. Ф.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 9, 1292—1298

Исследовалась хим. устойчивость (У) стеклянного волокна (СВ) диам. 6 μ двух- и многокомпонентных составов при воздействии воды, к-ты и щелочи. Показано, что хим. У СВ определяется составом стекла и его строением, даже небольшие изменения в составе могут значительно влиять на его хим. У. Замена SiO_2 небольшими кол-вами кислотных или щел. окислов значительно повышает хим. У СВ к к-те и к воде. Максим. повышение хим. У соответствует содержанию щелочей до 12%, дальнейшее снижение щелочей менее эффективно. Подбором состава стекла можно, не изменяя содержания щелочей, увеличить хим. У СВ. Кинетика разъедания СВ определяется пористостью поверхностного слоя. Экспериментально доказано наличие кремнекислородного каркаса в ряде стекол простого и сложного составов. Установлены закономерности, позволившие разработать новые составы стекла для химически устойчивого СВ. С. Иофе

37005. **Штабиковый центробежный способ получения штапельного стеклянного волокна. Гипзер** (Das Stabschlenderverfahren, ein neues Verfarren zur Herstellung von eindlichen Glasfasern. Gypser Joachim), Silikattechnik, 1957, 8, № 8, 320—321 (нем.; рез. русск., англ.)

Разработанный автором способ получения стеклянного волокна (СВ) конечной длины основан на вытягивании СВ путем одновременного воздействия центробежной силы и газовой струи на конец размягченного штабика диам. 4—8 *мм*, вращающегося с большой скоростью вокруг своей оси. Пламя горелки образует обычно острый угол с осью штабика. Расплавляющиеся частицы стекла отбрасываются центробежной силой, причем получается материал с высоким содержанием СВ диам. 1—4 μ. Для первоначальных опытов применялся мотор с 2000 об/мин.; подача штабика по мере его оплавления производилась вручную. Затем процесс был автоматизирован; мотор сообщал штабику от 2000 до 8000 об/мин., а горелка и штабик передвигались при помощи ходового винта. Опыты производились с технич. стеклами, содержащими (в %): B_2O_3 9, B_2O_3 3 с магнезиальным стеклом состава: SiO_2 71,7, Na_2O 17,8, K_2O 0,8, CaO 5,5, MgO 3,5; состав СВ по диаметру (в %): < 2 μ 12—16, 2—3μ 15—18, 3—4 μ 25—27, 4—5 μ 18—22, > 5 μ 16—20. Это соотношение диаметров волокон не изменялось для стекол различного состава. Длина волокна находится в определенной зависимости от диаметра: при диам. 1—2 μ длина СВ составляла ~ 10 *см*, с увеличением диаметра длина волокна достигала 60 *см*. Стоимость произ-ва СВ по данному способу зависит в большой степени от конструкции горелки и главным образом от потребления кислорода. При выработке 250 *г/час* СВ расход горючего составляет (в *л/час*): кислорода 1000, светильного газа 3000, воздуха 2000. Преимущества этого способа: возможность получения тонкого СВ; простота регулирования скорости вращения штабика, а также подачи штабика и горелки, что позволяет изменить диаметр и длину СВ; возможность получения такого СВ из стекла любого состава, включая кварцевое стекло (на ацетиленово-кислородном пламени). Предлагаемый способ позволяет получать СВ как на небольших лабор. установках, так и на крупных производственных агрегатах. С. Иофе

37006. **Новая отрасль производства. Леонов К. Ф.,** Стандартизация, 1957, № 5, 47—48

Освещается значение произ-ва стекловолокна (СВ)— новой отрасли стекольной пром-сти для развития народного хозяйства. Описаны разносторонние области применения СВ. В настоящее время действует шесть ГОСТов на продукцию из СВ и подготавливается проект ГОСТа «Классификация электромашин и аппаратов с изоляцией из стеклянного волокна».

И. Михайлова

37007. **Исследование методом скоростной киносъемки процесса образования волокна при раздуве силикатных расплавов. Устенко А. А.,** Сб. тр. Респ. н.-и. ин-т местных строит. материалов, 1957, № 13, 217—227

Для выяснения механизма волокнообразования исследовались методом скоростной киносъемки процессы раздува расплава ваграночного шлака состава (в %): SiO_2 40,4, Al_2O_3 10,04, Fe_2O_3 3,1, CaO 42,8, MgO 1, 68, MnO 2,6 и стекломассы Ивотского з-да состава (в %): SiO_2 59, R_2O_3 2,0 CaO 14,3, MgO 8,9 Na_2O 15,5. Результаты киносъемки показали, что независимо от степени вязкости силикатных расплавов струя не разбивается на капли, а расщепляется на струйки, из которых благодаря пульсации отрываются отдельные

частицы; попадая в центральную часть потока, эти частицы вытягиваются в нити, а в периферийной части потока они превращаются в «корольки». Для предотвращения образования «корольков» следует организовать поток энергоносителя таким образом, чтобы частицы расплава не выходили за пределы части потока, обладающей достаточной энергией для вытягивания волокна при соответствующей т-ре; это можно осуществить подбором конфигураций камеры волокнообразования. Библ. 4 назв. С. Иофе

37008. Устройство для транспортирования готовых изделий из стекла. Симс (Material handling systems for finished ware. Sims E. Ralph, Jr), Ceramic Age, 1957, 70, № 1, 14—16 (англ.)

37009. О пользе статистических исследований в стекольной промышленности. Иохим (Über den Nutzen betrieblicher Großzahlforschung. Jochim Friedrich), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 7, 292—295 (нем.; рез. англ., франц.)

Целесообразность применения статистич. метода исследования иллюстрируется: 1) на изучении факторов, влияющих на качество поверхности зеркального стекла при его шлифовке (толщина стекла, положение листа на шлифовальном столе, особенности процесса шлифовки и др.); 2) на определении допусков по размерам в серийном произ-ве. С. Иофе

37010. Причины и предотвращение окрашивания титановых эмалей при обжиге. Дитцель, Флёрке (Ursache und Vermeidung von Verfärbungen beim Nachbrennen von Titanemails. Dietzel A., Flörke O. W.), Mitt. Vereins Dtsch. Emailfachleute, 1957, 5, № 12, 99—104. Diskuss., 104 (нем.)

Белые и окрашенные в пастельные тона титановые эмали во время обжига, особенно повторного, окрашиваются в желтовато-кремовый цвет. Окрашивание наблюдается лишь при кристаллизации TiO_2 в форме рутила (I). Рядом опытов доказано, что окрашивание вызывается соединением Cr. Источниками соединений Cr могут быть сырьевые материалы, а также улетучивающиеся во время обжига соединения из хромсодержащих сплавов нагревателей и обжигового инструмента. Чистая Cr_2O_3 мало летуча, но в присутствии сульфатов или галогенидов Cr улетучивается в виде солей. Если длительно нагревать Cr_2O_3 в присутствии кислорода воздуха происходит окисление Cr_2O_3 до Cr_5O_{12}, который заметно улетучивается. При нагревании образца в течение 20 час. при 1000° потеря веса составляет 0,12%. Порошкообразные I и анатаз прокаливали с Cr_2O_3 при 750°, при этом I интенсивно окрашивался в темно-коричневый цвет. Предполагается, что при т-рах обжига эмали Cr_2O_3 в контакте с I в присутствии кислорода образует неустойчивое соединение — магнитную двуокись CrO_2. Кристаллич. решетка I и Cr_2O близки, поэтому CrO_2 легко образует с I смешанные кристаллы. В р-ции окисления Cr_2O_3 до CrO_2 I, по-видимому, играет роль катализатора — переносчика кислорода. Для предотвращения и уменьшения окрашивания эмалей следует исключить Cr, его соединения и сплавы при обжиге. Обжиговый инструмент защищают покрытиями, содержащими MgO или другие в-ва, образующие с соединениями Cr нелетучие шпинели. Благоприятно сказывается введение в состав эмали 0,5% Ta_2O_5. Ион Ta^{5+} входит в решетку I и уменьшает отдачу кислорода. М. Серебрякова

37011. Эмалирование алюминия. Биддулф (Enamelling of aluminium. Biddulph A.), Metal Finish., 1957, 3, № 34, 418—422. Discuss., 423—424 (англ.)

Описан непрерывный процесс эмалирования фольги толщиной 0,2 *мм*. Подготовка листового Al состоит в обезжиривании, травлении в 6%-ном р-ре H_2SO_4 с добавкой 0,5% очистителя, последующей обработке в хроматной ванне состава (в %): $Cr_2(SO_4)_3$ 0,241; $K_2Cr_2O_7$ 17,7; NaOH 9,5; H_2O 96; т-ра ванны 49°, выдержка 2—5 мин. После хим. обработки металл обжигают при т-ре на 20° ниже т-ры обжига эмали. Помол эмали ведут в шаровых мельницах до остатка 0,1 *г* от пробы 50 *мл* шликера на сите 325 меш. В качестве добавок при помоле рекомендуется (в %): H_3BO_3 3,5, NaOH 2,5 и спец. суспендирущего средства «Силка» 6. Уд. вес шликера 1,95—2,05. Нанесение шликера на изделия производят способом пульверизации, в случае плоских деталей — автоматически. Обжиг ведут в электрич. печах при 530—550°. Колебания т-ры не должны превышать ±5°. М. Серебрякова

37012. Керамические покрытия, их применения. Кавасима (Kawashima C.), Масинари, Machinery (Japan), 1957, 21, № 10, 1248—1256 (японск.)
Обзор. И. Михайлова

37013 С. Испытание эмали на устойчивость к действию холодной лимонной кислоты (Prüfung von Email. Bestimmung der Beständigkeit gegen kalte Zitronensäure). Стандарт ФРГ 51150: 1957

37014 С. Испытание эмали на устойчивость к действию кипящей лимонной кислоты. (Prüfung von Email. Bestimmung der Beständigkeit gegen kochende Zitronensäure). Стандарт ФРГ 51151: 1957

37015 П. Составы стекол (Compositions de verres) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint — Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1121659, 23.08.56

Патентуются составы фосфатных стекол: химически устойчивых для использования в качестве бессвинцовых эмалей при эмалировании Al или его сплавов; водорастворимых, применяемых в качестве фосфатных удобрений. Стекла содержат 40—50% окислов щел. металлов, 30—50% P_2O_5 и 10—20% окиси Al с добавками < 2 мол.% 2-валентных окислов — ZnO, CaO, MgO или BaO. Из окислов щел. металлов применяются главным образом Na_2O или смесь $Na_2O + K_2O$, иногда Li_2O; рекомендуется, в целях повышения хим. стойкости стекол, заменять до 5% P_2O_5 окисью B, а для улучшения их провара заменять до 5% Al_2O_3 окислами Fe или Cr. Указывается, что хим. устойчивость стекла состава (в %): P_2O_5 40,2—41,45, Al_2O_3 14,8, R_2O, 45,0—43,7, ZnO 5,5 или MgO 10,2 не уступает таковой бутылочного и оконного стекла. Приводятся составы шихт стекол, рекомендуемых для эмалирования Al, а также в качестве минер. удобрений. В. Полляк

37016 П. Получение бесцветного растворимого калиево-натриево-силикатного стекла. Танака, Асида, Йонэяма [Токуяма сода Кабусики кайся]. Японск. пат. 7867, 28.10.55

Смесь, приготовленная из кварцевого песка, кальцинированной соды и солей калия, плавится обычным способом, которым пользуются при произ-ве силиката натрия. Полученный расплав гидратируют. Можно брать водн. смесь диатомовой земли с едкой щелочью и нагревать под давлением в автоклаве. В обоих случаях при гидратации основного расплава или при обработке р-ра в автоклаве добавляется небольшое кол-во KNO_3, KNO_2 или $NaNO_3$. Примерные составы: 1. Смесь, состоящая из 430 *кг* кварцевого песка, 340 *кг* кальцинированной соды и 15 *кг* K_2CO_3, плавится при т-ре 1300°. К полученному расплаву добавляют 0,5 *кг* $NaNO_3$ и гидратируют в автоклаве. В результате получают 1000 *кг* бесцветного прозрачного сплава, содержащего (в %): Na_2O 18,35; SiO_2 37,07; Al_2O_3 0,259; Fe_2O_3, 0,0285; K_2O 0,70. Содержание SiO_2 2 моля, конц-ия 60° Be. 2. Водн. р-р, состоящий из 450 *кг* диатомовой земли, 250 *кг* NaOH и 10 *кг* KOH, обрабатывают под давлением в автоклаве, добавив предварительно 0,3 *кг* KNO_3, остаток фильтруют и упаривают. В ре-

зультате получают 1000 *кг* бесцветной прозрачной смеси, содержащей (в %): Na_2O 15,85, SiO_2 32,97, Al_2O_3 0,210, Fe_2O_3 0,0195, K_2O 0,71. Содержание SiO_2 2,15 моли, конц-ия 55° Bé. Вместо KNO_3 можно добавлять KNO_2. В. Зломанов

37017 П. **Усовершенствование производства стекла.** Лон (Perfectionnements à la fabrication du verre. Long Bernard) [Cie Rĕunies des Glaces et Verres Spéciaux du Nord de la France]. Франц. пат. 1115986, 2.05.56

На основании исследований установлено, что в студочной части ванных печей, вблизи боковых стен бассейна, ниже поверхности стекла располагается нейтр. зона, разделяющая два противоположно направленных поперечных потока стекломассы: нисходящий сверху и восходящий от дна бассейна. В этой нейтр. зоне сосредоточены газовые включения и вязкая глиноземистая стекломасса, смываемая со стен бассейна, которые, увлекаясь в поток стекломассы, движутся по направлению к выработке. Стекло нейтр. зоны является основным источником пузырей и свили в готовых изделиях, особенно в листовом стекле. Предлагается способ борьбы с пороками вырабатываемого стекла, заключающийся в том, что в боковых стенах бассейна, на уровне нейтр. зоны, проделываются отверстия или щели для непрерывного выпуска загрязненной стекломассы из печи. Скорость выпуска регулируется пробками или фидерными устройствами, конструкция которых описывается в патенте. В. Полляк

37018 П. **Лоток для транспортировки расплавленной стекломассы.** Смит (Chute for conveying molten glass. Smith Robert M.) [Owens-Illinois Glass Co.]. Пат. США 2758421, 14.08.56

Патентуется покрытие, состоящее (в %) из термореактивной фенольной смолы, отверждающейся при определенной т-ре, 20—95, графита 5—8, направляющего спускного лотка для транспортировки капель расплавленной стекломассы (С) из фидера ванной печи к стеклоформующей машине. Состав, имевший 60% графита и 40% смолы, оказался оптимальным по устойчивости к нагреванию, обеспечивал хорошее скольжение и высокую равномерную скорость прохождения через лоток С, не загрязнял С и не взаимодействовал с маслом и водой. Вместо графита в качестве наполнителя может применяться также дисульфид Mo, отличающийся высокой температуроустойчивостью. А. Бережной

37019 П. **Усовершенствование способа дифференцированной термической обработки стеклянных изделий, в частности листов, пластин или им подобных** (Perfectionnement au traitement thermique différencié d'articles en verre en particulier du genre feuille, praque ou similaire [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1120640, 10.07.56

Описывается усовершенствование метода дифференцированной закалки, заключающегося в создании в отдельных участках закаленных изделий зон так называемого «сквозного сжатия», могущих подвергаться без разрушения различным механич. воздействиям (напр. сверлению и т. д.) и не рассыпающихся на осколки при разрушении закаленного стекла. Усовершенствование заключается в том, что участки, в которых предусматривается создание зон сквозного сжатия, односторонне защищаются в процессе термич. обработки от нагревания, а также, в случае необходимости, и от действия воздушного обдувания. Защитой служат покрытия из алюминиевой фольги или алюминиевой краски, замешанной на кумароновой смоле и уайт-спирите, или же металлич. экраны, помещаемые с одной стороны изделий. Изменяя толщину защитного слоя и способы применения защиты (только при нагревании или при нагревании и закалке), удается добиться различной величины напряжений в зонах сквозного сжатия. Приводятся описания различных режимов дифференцированной закалки и способов получения зон сквозного сжатия как сплошных, так и кольцевидных. В. Полляк

37020 П. **Приспособление для переноса стеклянных изделий из форм в отжигательную печь и для их отделки** (Dispositif de transport et de manutention de récipients en verre entre des moules de fabrication et un four à recuire) [Porta Fulvio & Figlio]. Франц. пат. 1115910, 2.05.56

Патентуемый механизм для переноса изделий (бутылок) от машин к отжигательной печи состоит из двух цепных конвейеров, первый из которых имеет кольцевые держатели, в которые изделия помещают вертикально горлышком вниз; на пути ко второму конвейеру производится отопка горлышка и оправка дна. 2-й конвейер располагается перпендикулярно к 1-му. Бутылки выталкиваются из держателей спец. толкателем в подвижной приемный лоток 2-го конвейера, который поворачивается на 90° и переводит изделия в вертикальное положение, устанавливая их на поперечном конвейере отжигательной печи. Качающаяся рамка сталкивает изделия с этого конвейера одновременно по всей ширине печи на 3-й, продольный транспортер лера, что улучшает условия их отжига, уменьшает до минимума число операций, которые могут привести к деформации еще пластичных бутылок, и сокращает бой и отходы стекла. В. Полляк

37021 П. **Гибкий рычаг регулируемой длины, используемый на станках для фацетирования и обработки края зеркал, стекол и других подобных материалов** (Bielle extensible articulée applicable aux machines à dresser ou poncer les glaces, le verre et autres matières analogues) [Soc. An. les Machines à Sabots A. Baudin]. Франц. пат. 1119252, 18.06.56

Приспособление, обеспечивающее постоянный контакт обрабатываемого материала и абразивного круга или ленты и регулировку давления последних на материал. В. Полляк

37022 П. **Шаблон резчика стекла.** Меткаф (Glass cutter gauge. Metcalf Richard S.). Пат. США 2763929, 25.09.56

Патентуется резчик (Р) листового стекла (С) простой конструкции, обеспечивающий быструю ручную резку и отломку надрезанной полосы от листа С. Шаблон Р состоит из стержня, один конец которого служит рукояткой, а другой несет на себе твердосплавный режущий ролик и имеет, кроме того, на определенной длине нарезку из зубьев прямоугольного сечения. В один из промежутков между зубьями вставляется и закрепляется параллельно поверхности листа С и перпендикулярно первому стержню второй круглый стержень, на конец которого насажен направляющий цилиндрич. блок шаблона, соприкасающийся и скользящий по краю листа, благодаря чему и обеспечивается отрезка строго параллельных полос С. Р может быстро отделяться и прикрепляться к шаблону для отрезки листов различных размеров. А. Бережной

37023 П. **Способ и приспособления для вытягивания оконного стекла.** (Procédé d'étirage du verre à vitres et dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé) [Electroverre Romont Soc. An.]. Швейц. пат. 315530, 15.10.56

Способ устранения полосности и волнистости поверхности вертикально тянутого листового стекла (С) заключается в том, что вблизи луковицы ленты с обеих ее сторон создаются восходящие потоки нагретых газов, оттесняющие вверх холодные струи газов, опускающиеся на луковицу от холодильников. Восходящие теплые потоки создаются путем расположения

над стеклоформующей лодочкой, под холодильниками, по обе стороны ленты С, трубчатых нагревателей, т-ра которых достаточна только для создания теплых потоков газов, но недостаточна для разогревания С. Нагревателями могут служить намотанные на кварцевые трубки электросопротивления или трубки с проходящим по ним горячим газом, или перфорированные трубки-горелки. В случае электронагрева предусматривается возможность его точной регулировки с помощью трансформатора. Дополнительным усовершенствованием предлагаемого способа является установка на холодильниках небольших горизонтальных экранов, локализующих конвекцию на участке холодильников. Указывается, что предлагаемый способ пригоден также и для безлодочных методов вытягивания С. В. Полляк

37024 П. Способ и установка для производства гнутого листового стекла (Procédé et appareil de cintrage des feuilles de verre) [Libbey-Owens-Ford Glass Co.]. Франц. пат. 1113894, 5.04.56

Способ произ-ва гнутых «панорамных» стекол (С) для автомобилей отличается тем, что С после моллирования снимается с форм горячим, но уже затвердевшим и передается на спец. транспортер, перемещающийся внутри отжигательной печи. Цель способа — создать наиболее благоприятные условия для моллирования и отжига С, которое моллируется свободно на форме, выполненной из профилированного Fe, причем части формы, имеющие различную кривизну, выполняются из различных профилей, скрепленных шарнирно. Листы С после моллирования и затвердевания приподнимаются над формой с помощью подходящих снизу графитовых пальцев и захватываются транспортирующим механизмом, передающим их на транспортер печи отжига, расположенной выше туннеля моллирования; все указанные операции производятся автоматически. Приводится подробное описание механич. части установки и схемы автоматич. управления процессом. В. Полляк

37025 П. Способ и установка для изготовления безосколочного закаленного автомобильного стекла. Л о н (Procédé et dispositifs pour la fabrication de vitrages de sécurité trempés destinés notamment aux voitures automobiles. Long Bernard) [Cies Réunies des Glaces et Verres Spéciaux du Nord de la France] Франц. пат. 1121683, 23.08.56

Способ изготовления безосколочного закаленного стекла (С) типа «визурит», состоящего из участков с высокой степенью закалки, разделенных полосами менее закаленного С, ограничивающими распространение трещин при разрушении изделия и обеспечивающими безопасность водителя и сохранение видимости через С. Отличие предлагаемого способа от методов, создающих в закаленном С замкнутые зоны «сквозного сжатия», заключается в том, что в данном случае «полосы сжатия» простираются от одного до другого края листов, захватывая их торцы; другая особенность способа состоит в том, что при растрескивании зон с высокой степенью закалки, трещины обрываются на границах «полос сжатия», причем исключается возможность их распространения вдоль этих границ. Указанные особенности достигаются применением спец. экранов, защищающих поверхность С в местах создаваемых полос и особенно торцы последних от воздействия излучения при нагревании С и обдувания при его закалке. Степень закалки «полос сжатия» может варьировать в широких пределах за счет изменения формы, размеров и материалов экранов, их толщины, применения дифференцированной тепловой изоляции, а также различного режима их действия. Экраны устанавливаются вблизи С, когда оно уже прогрелось в печи, и удаляются либо до начала обдувания, либо во время последнего. Т-ра, до которой следует нагревать С, должна соответствовать вязкости С не ниже 10^{13} *пуаз*. Приводятся описания разнообразных экранов и данные о режимах разогрева и закалки С, принятых в настоящем способе. В. Полляк

37026 П. Способ производства полых стеклянных изделий с различными диаметрами. Д и х т е р (Verfahren zum Herstellen von Glashohlkörpern mit Teilen verschiedenen Durchmessers. Dichter Jakob). Пат. ГДР, 13341, 20.06.57

Патентуется способ изготовления ампул, электроколб и других полых стеклянных изделий (СИ) с переменным поперечным диаметром (ПД) из стеклянной трубки, ПД которой лежит между наименьшим и наибольшим ПД СИ, а толщина стенки может быть соразмерена с таковой готового СИ, причем расширения на СИ производятся выдуванием, а сужения — с помощью спец. инструментов. Способ предусматривает нанесение нарезки на суженной части СИ для крепления цоколя лампы. А. Бережной

37027 П. Производство пеностекла. Ф о р д (Production of cellulated glass. Ford Walter D.) [Pittsburgh Corning Corp.]. Пат. США 2758937, 14.08.56

Пеностекло характеризуется высокой структурной прочностью, плотностью 0,14—0,18, низкой теплопроводностью; получается смешением стекла (напр. оконного), газообразователя и окислов металлов (Mo, W, V), которые в порошкообразном виде нагреваются до т-ры спекания (760—980°); полученное пеностекло охлаждается и отжигается. В качестве газообразователя применялись сажа (ламповая, газовая и канальная), угольная пыль, древесный уголь, графит и другие виды углей в кол-ве 0,1—5%; вышеуказанные окислы металлов вводились в кол-ве 0,05—1% для упрочнения структуры. В. Ришина

37028 П. Усовершенствования конструкции автоматических машин, производящих изделия типа электроколб. В а л л е, В а л л е, Б о н ф у а (Perfectionnements aux machines automatiques pour la fabrication d'objets tubulaires en verre. Walle Charles van de, Walle Edmond van de, Bonnefoy Émile). Франц. пат. 1115074, 19.04.56

При изготовлении электроколб на конвейерных автоматах готовые колбы, будучи еще горячими и пластичными, загрязняются осыпающимися осколками стекла. Предлагается приспособление в виде упора, укрепленного на пружинящей ножке, которое ускоряет сбрасывание готовых электроколб с машины и предохраняет их от загрязнения. В. Полляк

37029 П. Способ изготовления изделий из плавких материалов. К о л л и н и (Method of making articles from fusible materials. Collini Walter). Пат. США, 2744360, 8.05.56

Предлагается способ произ-ва окрашенных кирпичей, облицовочной плитки, блоков. Порции тщательно перемешанной шихты слоями загружаются в печь, в которой поддерживается т-ра, зависящая от характера сырьевых материалов. Шихта плавится с поверхности, и расплав ее стекает в сборный резервуар, откуда она подается в пресс-формы. После извлечения из форм изделия отжигаются. Полученные изделия имеют тонкую кристаллич. структуру и остеклованную гладкую поверхность. Процесс расплавления шихты происходит непрерывно, причем имеет место послойное стекание расплавленного материала в сборный бассейн. Готовые изделия могут быть получены различных цветов и в виде имитации природного мрамора. Приведены 3 состава шихты, дающие изделия белого цвета, если в исходных материалах не содержится примесей Fe. Для получения различных цветных окрасок рекомендуется добавлять в шихту окислы Fe, Mn, Ce, Cr, Cu, Co и сульфид Kd. Т-ра плавки, в зависимости от состава шихты, изменяется в пределах 925—1650°. По-

полученные изделия легко поддаются механич. обработке. Предлагаемый способ произ-ва кирпичей и других строительных материалов приблизительно в 6 раз производительнее обычных способов изготовления подобных материалов. Е. Глиндзич

37030 П. Составы минеральных волокон (Compositions de fibres minérales) [The Carborundum Co.]. Франц. пат. 1121021, 19.07.56

Предлагаются составы (в %) для получения минер. волокон, характеризующиеся следующими особенностями: 1) содержание SiO_2 и Al_2O_3 составляет $\geqslant$ **85** в сочетании с небольшим кол-вом TiO_2 и долями процентов Fe_2O_3, B_2O_3 в щел. окислов; 2) содержание (в %): SiO_2 47, Al_2O_3 43, TiO_2 7,5, остальные окислы 2,5; 3) содержание B_2O_3 1,25; 4) содержание щел. и щел.-зем. окислов $< 1{,}0$; 5) сумма $SiO_2 + Al_2O_3$ составляет ~ 90 при почти равных кол-вах каждой из них; 6) хим. составы (по анализам): SiO_2 30—70, Al_2O_3 5—50, TiO_2 2,5—50, щел.-зем. окислов < 10; 7) содержание $CaO < 10$, $MgO < 5$, щел. окислов < 5, $B_2O_3 < 5$; 8) содержание $B_2O_3 \sim 1$; 9) SiO_2 40—60, Al_2O_3 10—45, TiO_2 10—40; 10) исходная шихта для получения волокон состоит из 40—60 ч. SiO_2 и 60—40 ч. расплава, содержащего Al_2O_3 75 и TiO_2 25. С. Иофе

37031 П. Способ производства стекловолокнистых строительных деталей. Матейко (Verfahren zur Herstellung von Glasfaser-Baukörpern. **Matejko Karl**). Пат. ГДР 12676, 8.02.57

Предлагается способ получения гипсовых плит со стекловолокнистой арматурой, отличающийся тем, что тонкие слои стекловолокна сначала пропитываются водн. р-ром клея с наполнителем из тонкоизмельченного дигидрата гипса. В результате этого получаются листы наподобие бумаги, которые после прогрева при 130—170° представляют удобный для транспортировки материал. Затем листы слегка увлажняются паром и прессуются под давлением, причем получаются прочные, камнеподобные, не содержащие пор плиты с очень высоким содержанием стекловолокна. С. Иофе

37032 П. Способ получения непрерывного стеклянного волокна. Яновский, Лончковский, Спёнек, Соха, Вольфрам, Зданович (Sposób preparacji ciągłych włókien szklanych. **Janowski Zdzisław, Łączkowski Marceli, Spionek Stanisław, Socha Lucjan, Wolfram Leszek, Zdanowicz Ryszard**) [Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych]. Польск. пат. 39510, 18.01.57

Предлагается негорючий и нетоксичный замасливатель для стеклянного волокна, представляющий собой водн. эмульсию минер. масел, к которой добавляются клеящие в-ва, напр., продукт конденсации формальдегида с дициандиамидом, меламиновая смола, поливиниловый спирт, полиакриловая и полиметакриловая к-ты или натриевые соли, декстрин, желатина, казеин и др., с введением эмульгаторов и пластификаторов. Примерные составы замасливателей: 1) 4 ч. 100%-ного продукта конденсации формальдегида с дициандиамидом растворяют в 92 ч. воды, добавляют 0,4 ч. этиленгликоля, 1,4 ч. полиэтиленгликоля и 0,2 ч. эмульгатора, затем при сильном помешивании вводят в р-р 2 ч. парафинового масла; 2) 5 ч. дициандиамидовой смолы растворяют в 89,7 ч. воды, добавляют при помешивании 0,5 ч. олеиновой к-ты, 0,8 ч. столярного клея, 3 ч. парафинового масла и 1 ч. льняного масла. С. Иофе

37033 П. Способ повышения теплостойкости фитилей из стеклянного волокна. Мак-Катчен (Method of increasing the heat resistance of glass fiber wicks. **McCutchen John E.**) [The Coleman Co., Inc.]. Пат. США 2762168, 11.09.56

Процесс обработки фитилей (Ф), состоящих из пучка стеклянных волокон (СВ), для повышения их теплостойкости, состоит в том, что через капилляры Ф пускают р-р, содержащий растворимую соль, разлагающуюся с образованием огнеупорного покрытия на поверхности СВ; затем производится нагревание Ф для спайки СВ с этим покрытием. Такая обработка может повысить теплостойкость Ф > 650—815° путем пропитки нитратами Ce, Th, Nd, Pr, La, Al, Mg, Cr и других солей, обладающих хорошей растворимостью и легко разлагающихся при нагревании. Избыток р-ра удаляется из Ф центрифугированием. Ф могут быть получены изогнутыми под заданными углами. С. Иофе

37034 П. Метод получения кварцевого стекла, особенно для ультрафиолетовых излучателей, задерживающего озонообразующие лучи. Хейнлейн (Verfahren zur Herstellung von die ozonbildende Strahlung im wesentlichen unterdrückendem Quarzglas, insbesondere von Hüllen für Ultraviolett — Strahler. **Händlein Walter**) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.], Пат. ФРГ, 953557, 6.12.56

Патентуется метод получения кварцевого стекла, задерживающего УФ-лучи с длиной волны 2000 А, которые образуют в воздухе озон. Метод заключается в нагреве кварцевого стекла при т-ре 2200° в присутствии восстановителя. В качестве восстановителя применяется водород. В процессе нагрева в стекле образуются частички элементарного Si и SiO, которые задерживают озонообразующие лучи. Я. Дозорец

37035 П. Нанесение стеклянных покрытий на внутреннюю поверхность металлических изделий. Кояма [Иваки гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 7736, 24.10.55

Внутрь металлич. предмета, который следует покрыть стеклом, помещают герметически закрытый стеклянный сосуд, точно совпадающий по своей форме с металлич. изделием. Металлич. предмет нагревают снаружи, причем нагревается также и стеклянный сосуд. Воздух или газ, который предварительно накачивается в этот стеклянный сосуд, расширяется и плотно прижимает стекло к поверхности металла. Когда стекло нагреется до т-ры размягчения, оно плотно пристает к поверхности металла. М. Гусев

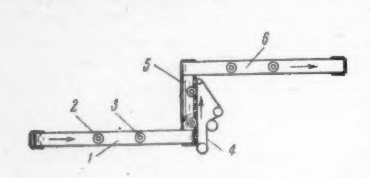
37036 П. Производство стеклянных шариков малого размера. Сакаи. Японск. пат. 8074, 7.11.55

Смесь стеклянного порошка с угольным нагревают в течение 10 мин. в печи с восстановительной атмосферой без доступа воздуха при т-ре $> 850°$, после чего стекло охлаждали. Печь представляет трубку длиной 2 *м*, с внутренним диам. 4 *см*. В верхней части трубки находится загрузочное отверстие диам. 1,5 *см*, в нижней части — отверстие диам. 5 *мм* для выпуска готовой продукции. По всей длине трубки расположены карборундовые нагревательные элементы. Т-ра в печи поддерживалась на уровне 1000°. Загружаемая смесь, состоящая из 100 ч. порошка стекла и 20 ч. графита, под действием собственного веса опускалась вниз и по пути прогревалась, а частицы стекла оплавлялись. Стеклянные шарики поступали затем для охлаждения в резервуар с водой, с них одновременно удалялся уголь. М. Гусев

37037 П. Способ и приспособление для удаления сырой глазури с краев и ножек чашек, тарелок и т. п. (Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung der Glasurmenge von den auf das Brennhilfsmittel aufzusetzenden Kanten von Tassen bzw. Füßen von Tellern od. dgl.) [DORST — Keramikmaschinen-Bau, Otto Dorst u. Dipl.-Ing. Walter Schlegel]. Пат. ФРГ 957917, 7.02.57

Способ состоит в том, что глазурь снимается не сразу со всей поверхности ножки или края изделия, а лишь с части его и при вращении изделия вокруг своей оси происходит уже съем глазури со всей по-

верхности. На рис. I транспортерная лента *1*, на которую поступают изделия *2*, *3* с глазирующей машины, подает эти изделия к стоящей на ребре ленте *4*; последняя движется от мотора в направлении, указанном стрелкой. Параллельно *4* расположен вал *5*, обтянутый губчатой резиной и вращающийся вокруг своей оси. Он кончается у перпендикулярно расположенной к нему движущейся транспортерной ленты *6*, направляющей зачищенный товар к заборке. С. Туманов



37038 П. Нанесение подглазурной эмали на железные отливки. Сакураи, Сибата [Когё гидзюцуинтё]. Японск. пат. 2338, 29.03.56

К 100 ч. фритты состава (в вес. %): SiO_2 50, Al_2O_3 8, B_2O_3 26, K_2O 3 и Na_2O 13 добавляют 5 вес. ч. глины и необходимое кол-во воды. Смесь измельчают и приготовляют шликер. На железную пластину наносят кисточкой тонкий слой полученного шликера из расчета 0,3 *г* сухого остатка на 1 *дм*² пластинки, сушат и затем в течение 10 мин. прокаливают при 820°. На полученный таким образом подглазурный слой обычным способом наносят покровный слой эмали состава (в %): SiO_2 34, B_2O_3 23, Na_2O 12, K_2O 3, Na_2SiF_6 5, P_2O_5 3, TiO_2 20 и в течение 9 мин. обжигают при 770°. При испытании на прочность стальной шарик весом 200 *г*, брошенный с высоты 2 *м*, не повреждал эмали. М. Гусев

См. также: Коррозия оптического стекла 36604. Исследование фарфоровых эмалей 36605. Электропроводное стекло 38151

Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

37039. Важный резерв увеличения выпуска извести. Епифановский С., Строит. материалы, 1957, № 12, 1—3

Описан опыт отечественных з-дов по переводу шахтных известковообжигательных печей на принудительную подачу воздуха. М. Степанова

37040. Зависимость усадки и активности извести от условий обжига. Меррей (Shrinkage, activity as functions of lime burning conditions. Part II. Volume change of high-calcium limestones as a function of temperature. Murray James A.), Pit. and Quarry, 1957, 49, № 12, 140—143, 146 (англ.)

Производили опытные обжиги ряда известняков с высоким содержанием CaO (54—55%), доломитов и чистого кальцита. Скорость обжига и охлаждения изменялась в широких пределах. Изучалось также влияние атмосферы при обжиге. Линейные изменения образцов в пределах от 20° (для камня) до 1400° (для извести) изменяются от расширения в 2,3% до усадки, равной 14,2%, что соответствует объемному расширению 7,1% и усадке 37,7%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 12055. И. Смирнова

37041. Повышение прочности силикатных изделий. Данилов Б., Строит. материалы, 1957, № 12, 30—31

Рекомендуется производить гашение извести совместно с песком горячим методом при т-ре 80°. Прочность автоклавных силикатных изделий на извести горячего гашения на 60—70% выше прочности изделий на извести других методов гашения. Предлагаемый метод гашения дает возможность снизить об. вес автоклавного литого силиката до 1000—1200 *кг/м*³ при прочности на сжатие 280—400 *кг/см*². М. Степанова

37042. Изделия из газосиликата на основе доломитовой извести. Калнина Н., Строит. материалы, 1957, № 11, 25—26

Рекомендуется применять доломитовую известь для произ-ва силикатных изделий в негашеном виде. При этом за счет добавления большего кол-ва воды повышается пластичность сырьевой смеси при испарении влаги и образуется равномерная пористость, а замедленное гашение тонкомолотой извести уплотняет изделие без деформации. Приведены технологич. схема, состав сырьевой смеси и свойства полученного материала. М. Степанова

37043. К изучению продуктов реакции в пропариваемых смесях из кварцевой муки и извести или портланд-цемента. Незе (Beitrag zur Kenntnis der Reaktionsprodukte in dampfgehärteten Massen aus Quarzmehl und Kalk bzw. Portlandzement. Neese Hugo), Tonind-Ztg, 1957, 81, № 19-20, 325—332 (нем.)

При исследовании хим., микроскопич., оптич., рентгенографич., термографич., дилатометрич. методами и способом динамич. взвешивания автоклавированных масс из тонкомолотого кварцевого песка и извести, а также цемента установлено, что кол-во новообразований (Н) зависит от соотношения CaO : SiO_2, длительности автоклавной обработки, величины давления и длительности выдерживания исследуемых в-в перед произ-вом анализа. Валовой состав Н не зависит от состава исходной смеси. Некоторое кол-во CaO может быть замещено в гидросиликате соответствующим кол-вом Al_2O_3 и Fe_2O_3 без изменения свойств конечного продукта. Наиболее вероятны следующие Н, в порядке последовательности их возникновения: неконт ($C_1S_2H_2$), обнаруживаемый оптич. методом; гидросиликат, устанавливаемый оптич. и термографич. методами и имеющий, согласно данным структурного анализа, стехиометрич. состав C_5S_4Hn; тоберморит, наличие которого определяется оптич. методом и структурным анализом. Е. Штейн

37044. Некоторые основные свойства пористых материалов, изученные на продуктах гидратации гипса. Хамано (Hamano Kenya), Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1957, 52, № 3, 81—89, IX (японск.; рез. англ.) См. РЖХим, 1957, 55148.

37045. Замедлители сроков схватывания низкообжигового гипса. Эйдук Ю. Я. Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-та, 1957, 14, 179—193

Уточнена методика исследования действия замедлителей. Отмечается, что из замедлителей неорганич. происхождения лучшим является $(NH_4)_2HPO_4$, из органич.— яблочная, лимонная к-ты, а также продукты гидролиза животного и растительного сырья. М. Степанова

37046. Применение гипса для изготовления моделей. Ли, Котс (The use of gypsum plaster as a model material. Lee J. A. N., Coates R. C.), Civil Engng and Public Works Rev., 1957, 52, № 617, 1261—1263 (англ.)

Проводились опыты по изготовлению моделей строительных конструкций и деталей из гипса вместо металла. Установлено, что гипс, подвергнутый после затворения и перед отливкой прессовке в вакууме для удаления воздушных пузырьков, является хорошим материалом для изготовления моделей, обладающим достаточно низким модулем упругости и легко поддающимся обработке, резанию и отливке в желаемой форме. Полученные при испытании гипсовой модели величины прочности на разрыв и модуля Юнга близко совпадали с теоретическими. Б. Левман

37047. **Газогипс и теплоизоляционные изделия из него.** Ежов Б., Строит. материалы, 1957, № 12, 15—16

Рекомендуется новая рецептура, упрощающая технологию получения газогипса. В качестве газообразователей рекомендованы сернокислый Al марки МБ и глина, содержащая не менее 25% $CaCO_3$. Объемный вес газогипса снизился до 400—500 *кг/м*³, возросли его теплоизоляционные свойства. Газообразование происходит при хим. взаимодействии сернокислого Al и $CaCO_3$. Приведена ф-ла для определения оптимального кол-ва газообразователя. Для регулирования сроков схватывания вводится клей, который, являясь поверхностноактивным в-вом, одновременно замедляет удаление газа и схватывание гипса. Приведены рекомендуемые составы для произ-ва газогипса различных объемных весов и методика определения мех. прочности.

М. Степанова

37048. **К вопросу твердения ангидритового цемента.** Пуренас, Митузас, Мартинайтис (Anhidritinio cemento kietejimo klausimu. Purenas A., Mituzas J., Martynaitis M.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1957, 7, 17—24 (лит.; рез. русск.)

При твердении ангидритового цемента необходимо создать условия, благоприятные для гидратации — влажную среду в начальный период, введение катализаторов, увеличивающих и ускоряющих гидратацию ангидрида (А) (доломит, обожженный при 900—950°, известь, $NaHSO_4$ и др.). Нельзя связывать действие катализаторов на гидратацию с повышением растворимости $CaSO_4$, так как гидратацию А вызывают и такие в-ва, которые уменьшают его растворимость (напр., CaO). Наличие непосредственной связи между увеличением растворимости $CaSO_4$ и ростом степени гидратации и мех. прочности ангидритового цемента не установлено. Поэтому надо полагать, что гидратация происходит не только вследствие растворения, а, возможно, в большей степени путем непосредственного присоединения воды к частицам А.

Из резюме авторов

37049. **О качестве цементов, экспортируемых из Чехословакии.** Лейсек (K jakosti našich cementů, vyvážených do zahraničí. Lejsek L.), Stavivo, 1957, 35, № 11, 448—453 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Приведены результаты контрольных испытаний физ.-мех. свойств портланд-цемента и сравнение их с требованиями американских, английских, бразильских и германских стандартов.

М. Степанова

37050. **К проблеме получения цементов для гидротехнического строительства в Узбекистане.** Тохтаходжаев С., ЎзССР Фанлар Акад. ахбороти. Химия фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 4, 95—102 (рез. узб.)

Вследствие значительной минерализованности вод обычные сульфатостойкие пуццолановые цементы малопригодны для гидротехнич. строительства в Узбекистане. Для этой цели предлагается производить пуццоланизированные глиежем цементы, приготовленные из клинкера с содержанием $C_3A \leqslant 7\%$, если сумма минералов плавней не превышает 19%. Стойкость таких цементов с 30% глиежа объясняется малой водопроницаемостью их и полным отсутствием усадки.

М. Степанова

37051. **О получении портланд-цемента с высоким содержанием окиси магния.** Юнг В. Н., Воробьев Х. С., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 51—60

Проведенные исследования показали, что высокомагнезиальный клинкер определенного минералогич. состава (с повышенным содержанием Fe_2O_3 и средним коэф. насыщения) можно получить при т-ре 1250—1350° с полным усвоением CaO. Изучено влияние т-ры обжига на равномерность изменения объема высокомагнезиального портланд-цемента и влияние добавок $MgCl_2$, $CaCl_2$ и $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$.

М. Степанова

37052. **Взаимодействие сульфата кальция с алюминатами при 1200°.** Рагозина Т. А., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 11, 1682—1685

Установлено, что трехкальциевый алюминат (А) взаимодействует с сульфатом кальция при 1200° с выделением двух частиц извести и образованием соединения nCA · $CaSO_4$. При обжиге известково-глиноземистых смесей, содержащих сульфат Са, трехкальциевый А не образуется, известь связывается в монокальциевый А, а избыток ее остается свободным. В связи с этим можно полагать, что введение гипса в сырьевую смесь позволит получать цементы с менее известковистыми А и более известковистыми силикатами, чем при обычных условиях.

Резюме автора

37053. **Способ ускоренного определения прочности портланд-цемента. Отчет Федерального института исследования и испытания материалов.**— (Ein Verfahren zur beschleunigten Prüfung der Portlandzemente auf ihre Festigkeitsentwicklung.—), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1957, 23, № 4, 115—121 (нем.)

Для проверки предложенного автоклавного способа ускоренного испытания портланд-цемента были поставлены сравнительные опыты в 9 лабораториях, в том числе 6 заводских. Полученные результаты характеризуются своей воспроизводимостью и подтверждают пригодность предложенного метода. Как и в прежних опытах, воспроизводимые результаты были получены даже при применении автоклавов различных конструкций. Прочность при автоклавном испытании почти соответствует 28-суточной, получаемой при испытании по стандартной методике. Наблюдавшиеся случаи аномального поведения одного из испытанных видов портланд-цемента обусловлены недостаточной равномерностью изменения объема в результате повышенного содержания свободной CaO (1,2—2,4%). Начало см. РЖХим, 1957, 69500.

Б. Левман

37054. **Влияние глинитов различной активности на механическую прочность портланд-цемента.** Ташпулатов Ю. Т., Колонтаров И. Х., Глекель Ф. Л., ЎзССР Фанлар Акад. ахбороти. Химия фанлари сер. Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 4, 103—108 (рез. узб.)

Установлено, что прочность глинит-портланд-цемента изменяется с изменением активности глинита (Г): 30%-ная добавка малоактивного Г (растворимого Al_2O_3 до 10%) не изменяет марки исходного цемента, такая же добавка Г средней активности (растворимого глинозема около 25%) повышает марку исходного цемента. Отмечается, что даже малоактивный Г нельзя рассматривать как инертную добавку, разбавляющую смесь. По-видимому, Г вступает во взаимодействие с портланд-цементом и полученные при этом новообразования являются полезными структурными составляющими цементного камня. Увеличение активности Г способствует ускорению схватывания и твердения глинит-портланд-цемента. Сульфитно-спиртовая барда понижает В/Ц и повышает мех. прочность глинит-портланд-цемента при твердении в бетонах.

М. Степанова

37055. **Сульфатостойкость глинит-портланд-цемента в пластичном растворе.** Колонтаров И. Х., Ташпулатов Ю. Т., ЎзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 10, 21—24 (рез. узб.)

Сульфатостойкость глинит-портланд-цемента изучалась в пластичных восьмерках из р-ра 1 : 5. Наиболее сульфатостойкими цементами оказались: портланд-це-

мент с 40% глинита нормального обжига и 60% глинита высокого обжига. В отличие от портланд-цемента эти глинит-портланд-цементы в сульфатном р-ре на протяжении всех сроков испытаний (до 3 лет) твердеют лучше, чем в пресной воде, показывая коэф. стойкости > 1.
М Степанова

37056. **О выборе дозировки глинита для сульфатостойкого глинит-портланд-цемента. Ташпулатов Ю. Т., Глекель Ф. Л.,** УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 11, 31—35 (рез. узб.)

Дозировка глинита для получения сульфатостойкого глинит-портланд-цемента определяется минералогич. составом портланд-цементного клинкера, активность глинита, характером и агрессивностью среды. В сульфатных водах, содержащих 4000 *мг/л* SO_4^{2-}, или в сульфатно-хлоридных водах с 8000 *мг/л* SO_4^{2-} удовлетворительные результаты дает добавка 20—25% глинита средней активности к рядовому алюминатному клинкеру с КН = 0,85—0,90 и содержанием C_3A до 10%. Для получения сульфатостойкого цемента в конц. р-рах Na_2SO_4, содержащих до 20 000 *мг/л* SO_4^{2-}, добавка глинита должна быть не ниже 35% и должна определяться в зависимости от КН и C_3A.
М. Степанова

37057. **Механические характеристики пуццоланового цемента марки 550 для морских сооружений. Кравьяри** (Caratteristiche meccaniche del cemento Pozzolanico Mare 550. Craviari G.), Cemento, 1957, 54, № 10, 3—9 (итал.)

Приведены данные испытания пуццоланового цемента марки 550, примененного при сооружении одной из плотин, и результаты их статистич. обработки. Сделана попытка установить зависимость между маркой цемента и тонкостью его помола. Установлено, что увеличение уд. поверхности цемента на 500 ед. по Блейну приводит к возрастанию активности цемента на 2%. Приведены сопоставимые фактич. данные об активности, уд. поверхности и сроках схватывания цемента и соотношении между пределом прочности цемента при сжатии и растяжении.
И. Смирнова

37058. **Физико-механические свойства утяжеленного цемента при высокой температуре. Яишникова Е. А.,** Тр. Азерб. н.-и. ин-та по добыче нефти, 1957, вып. 5, 180—187

Для получения утяжеленного цемента (УЦ) применялся гематит. Исследование физ.-механич. свойств показало, что при т-ре 120° механич. прочность затвердевшей массы цемента к 3 месяцам снижается на 30—50%, а начало схватывания ускоряется. При добавлении сульфитно-спирт. барды начало схватывания УЦ при т-ре 120° замедляется до 2 час. 25 мин., что должно обеспечить нормальную цементировку глубоких скважин. Р-р УЦ уд. в. 2,25—2,35 *г/см³* может быть получен при наличии утяжелителя уд. в. не ниже 4,45 *г/см³* и соотношения цемента и утяжелителя 50 : 50 и 40 : 60. Для цементировки глубоких скважин с т-рой 75 и 120° можно применять УЦ, изготовленный на базе цемента повышенной прочности для «горячих» скважин с добавлением сульфитно-спирт. барды для регулирования начала схватывания.
Б. Варшал

37059. **Торфозольный цемент. Михайловский В.,** Промысл. кооперация, 1957, № 12, 11

В качестве местных строительных материалов рекомендуется использовать торфозольный цемент (ТЦ). Клинкер ТЦ является продуктом совместного сжигания торфа с различными добавками природных известняков — туфов, мелового камня, мергелей или доломита и др. (20—40 *кг* на 1 *т* торфяного топлива). Разработана технология получения клинкера ТЦ «напольным» методом.
М. Степанова

37060. **Исследование свойств цемента, содержащего пылевидную золу. Венюа** (Étude des propriétés du ciment aux cendres volantes. Venuat Michel), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1957, № 506, 309—317 (франц.; рез. англ.)

Приведены результаты исследования портланд-цементов с добавкой 25 и 40% пылевидной золы различного гранулометрич. состава. Механич. прочность и тепловыделение цементов снижаются только в начальные сроки твердения. Под действием тепла прочность цементов значительно возрастает. Активность золы повышается с увеличением ее степени дисперсности. Введение пылевидной золы вызывает уменьшение усадки образцов из р-ра состава 1 : 3.
И. Смирнова

37061. **Цемент для дорожных покрытий. Доклад на заседании союза владельцев австрийских цементных заводов, сделанный 14 июня 1957 г. Чернин** (Zement für Fahrbahndecken Vortrag, gehalten im Verein der österreichischen Zementfabrikanten am 14.6 1957. Czernin W.), Zement und Beton, 1957, № 10, 13—18. Discuss., 19 (нем.)

Рассматривается качество выпускаемых цементов.
Е. Штейн

37062. **Введение в технологию тампонажного цемента. Багби** («An introduction to oil well cement technology». Bugbee J. M.), Oil and Gas Compact Bull., 1957, 16, № 1, 26—36 (англ.)

Краткий обзор американских работ в области произ-ва и исследования тампонажного цемента (ТЦ) с момента начала его выпуска и до настоящего времени. Рассматриваются требования к хим.-минералогич. составу и физ.-механич. показателям, предъявляемые к современным ТЦ. Приводятся эксперим. данные о влиянии давления на время уплотнения цементного р-ра, а также о нарастании прочности цементного теста в зависимости от т-ры (в диапазоне от 35 до 127°) и давления (от 56 до 211 *кг/см²*). Рассматривается влияние В/Ц (от 0,4 до 0,6) на тампонирующие способности ТЦ, сроки схватывания и нарастание прочности.
В. Горшков

37063. **Разработка метода грануляции «мокрой» известняково-нефелиновой шихты. Лабутин Г. В., Иванов Н. А., Меламед Р. И.,** Тр. Всес. н.-и. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 40, 132—137

Отжатая на фильтре пульпа (кек) гранулируется в барабанном смесителе с пылью (~15%). Фильтруемость нагретой до 60° пульпы составляет 1,1 *т/м² час.* По гранулометрич. составу полученные нефелиновые гранулы пригодны как для спекания во вращающихся печах, так и в печах «кипящего» слоя. М. Степанова

37064. **Улучшение теплового хозяйства длинных вращающихся цементнообжигательных печей, работающих по мокрому способу. Эйген** (Verbesserung der Wärmewirtschaft des langen Zement-Naßdrehofens. Eigen H.), Radex Rundschau, 1957, № 4, 655—667 (нем.; рез. англ., франц.)

Обследовались печи (П) длиной 135, 132, 89, 80 и 53 *м*, снабженные холодильниками (Х) различных систем. Теплопотери (Т) с выходящим клинкером (К) и воздухом, проходящим через Х, составляет от 12 до 68 *ккал/кг* К. При рекуператорных Х Т значительно меньше, чем при колосниковых Х. Т за счет излучения составляют 82—198 *ккал/кг* К и при равном качестве изоляции П тем меньше, чем больше производительность П. Сумма расходов тепла на образование К и парообразование равна 867—1024 *ккал/кг* К; термич. к. п. д. 67—81%. Т с отходящими газами составляют 128—221 *ккал/кг* К, причем величина Т зависит не от объема отходящих газов на 1 *кг* К, а от их т-ры и уменьшается с повышением коэф. избытка воздуха. Суммарные Т равны таким образом 232—454 *ккал/кг*

К. Установлено, что при 32%-ной влажности шлама расход тепла может быть доведен до 1046 *ккал*, а при 37%-ной влажности — 1200 *ккал/кг* К. Рекомендуются теплообменные устройства как в зоне подогрева для увеличения теплопередачи от газов к сырью, так и в зоне декарбонизации для уменьшения температурного перепада. Г. Копелянский

37065. **О преимуществах применения легковесных футеровок во вращающихся печах. Дрейшев И. И., Голибродо** В. М., Цемент, 1957, № 4, 19—20

Во вращающихся печах вес футеровки составляет 32—47%. При применении легковесных огнеупоров с об. в. ~ 1 *т/м³* вес печи снижается на 28—35%, что улучшает работу печи и снижает расход электроэнергии. В. Довжик

37066. **Пеноглиеж и пеносиликатглиеж. Шкондин** Е. А., Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, 1957, вып. 1, 66—73

В опытах использовался Ангреновский глиеж, размолотый на вибромельнице (остаток на сите № 0063 до 8,5%) и сапониновый пенообразователь. При соотношении цемента и глиежа от 1 : 0,5 до 1 : 1,8, водовяжущем отношении 0,35—0,4 и соотношении р-ра к пены от 1 : 2,2 до 1 : 1 получается пеноглиеж (ПГ) с об. в. 400—800 *кг/м³*. Оптимальное соотношение извести и глиежа в пеносиликатглиеже (ПСГ) находится в пределах от 1 : 2,8 до 1 : 4,3 при водовяжущем отношении 0,6—0,75. Прочность ПГ и ПСГ в зависимости от объемного веса составляет 6—14 *кг/см²* для термоизоляционного и 16—40 *кг/см²* для конструктивного. ПГ и ПСГ с об. в. 450 *кг/см³* неморозостойки; при бо́льшем об. в. ПГ выдерживал 25 циклов. Прочность сцепления ПГ с кирпичом равна 1,2 *кг/см²*, с бетоном 1,8 *кг/см²*, с арматурой 3,6 *кг/см²* (для неавтоклавного) и 7,2 *кг/см²* (для автоклавного). Коэф. теплопроводности мало отличается от коэф. теплопроводности для обычного пенобетона. Указывается область применения и экономич. эффективность армированного и неармированного ПГ и ПСГ. В. Довжик

37067. О работе **исследовательской станции цемента и бетона (Лондон). Коллинс** (Quelques aspects des travaux techniques de la Cement and Concrete Association (Londres). Collins A. R.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1957, № 503-504, 231—240 (франц.)

Исследовательская станция имеет штат ~ 40 человек, из которых 20 человек имеют высшее образование. Она состоит из пяти секций: физики и химии, бетона, конструкций, дорог и аэродромов, произ-ва работ и технич. помощи. Секция физики и химии занимается изучением природы затвердевшего бетона, созданием спец. приборов, изучением вопросов, которые возникают в практике строительства, а также выполнением работы по заданиям других секций. Наряду с обычным оборудованием имеется установка для рентгеноструктурного анализа и аппаратура для исследований с использованием радиоактивных препаратов и изотопов. Радиография с помощью γ-лучей применяется для определения глубины проникновения инъекционных р-ров в железобетонные конструкции, исследования коррозии арматуры в бетоне, исследований уплотнения бетонной смеси, в частности перемещения заполнителя в процессе вибрирования. И. Смирнова

37068. **Опыты гидрофобизации пенокукермита водными растворами мылонафта и натриевых мыл. Рейзман Р. П., Штейн И. И.**, ENSV Teaduste Akad. toimetised. Tehn. ja füüs.-matem. teaduste seer., Изв. АН ЭстССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 1957, 6, № 1, 96—101 (рез. эст., англ.)

Для гидрофобизации пенокукермита (ПК) были применены следующие р-ры: 5%-ный водн. р-р мылонафта, 5%-ный водн. р-р натриевого мыла; насыщ. водн. р-р $Ca(OH)_2$ (вторичное покрытие). Поверхностная гидрофобизация этими р-рами предохраняет ПК от увлажнения, но дает значительно худшие результаты по сравнению с гидрофобизацией естественного камня, что объясняется высокой пористостью ПК. Ввиду резкого уменьшения сцепления строительного р-ра с гидрофобизированным ПК гидрофобизация блоков не рекомендуется. Б. Варшал

37069. **Тепло-влажностные свойства крупноблочных стен из пенокукермита и пеносиликальцита. Алумяэ А. Э.**, ENSV Teaduste Akad. toimetised. Tehn. ja füüs.-matem. teaduste seer., Изв. АН ЭстССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 1957, 6, № 1, 41—51 (рез. эст., англ.)

Исследовались тепло-влажностные свойства пенокукермита (ПК) и пеносиликальцита (ПСК), а также крупноблочные стены, изготовленные из этих материалов. Установлено, что блоки из ПК и ПСК обладают достаточными теплозащитными свойствами. Блоки из ПК имеют высокую влажность и крайне медленно высыхают. Во всех стенах павильона (особенно из ПК) наблюдалось скопление влаги у фактурного слоя. На основании экспериментов были вычислены коэф. тепловлагопроводности и влагопроводности. Б. Варшал

37070. **Новая эффективная технология получения ячеистых бетонов. Воробьев В. А., Попов Л. Н.**, Гор. х-во Москвы, 1957, № 11, 27—30

Предлагаемая технология изготовления ячеистых бетонов заключается в следующем. Цемент и зола пылеугольного сжигания подвергаются (частично или полностью) мокрому домолу в вибромельнице или шаровой мельнице совместно с добавками гипса, хлористого Ca и поверхностноактивных в-в. Полученный шлам смешивается с пеной, разливается в формы и твердеет при нормальной т-ре либо в пропарочных камерах. По данной технологии можно получать ячеистый бетон безавтоклавного твердения об. в. 1000—1200 *кг/м³* и прочностью на сжатие 80—140 *кг/см²* после 12 час. пропарки и 70—120 *кг/см²* после 3 суток нормального твердения при расходе цемента 220—350 *кг/м³* и водовяжущем отношении (вода/цемент + зола) 0,43—0,50. М. Степанова

37071. **Производство легких заполнителей на спекательной решетке. Катчпол** (Production of lightweight aggregate by the sinter-heart process. Catchpole F.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, **56**, № 10, 519—526. Discus. 526—528 (англ.)

Описывается способ получения легких заполнителей из глины и глинистого сланца на движущейся решетке (расстояние между центрами 25,6 *м*, ширина 1,6 *м*, скорость движения 1,2—3,6 *м/мин.*). Сырье измельчается в порошок вместе с топливом, а затем гранулируется в наклонных барабанах 1,2 × 3,6 *м*. Влажность гранул на выходе из барабана составляет 14—15%. Пластичная глина лучше гранулируется, чем тощая. Последнюю приходится измельчать более тонко. Для интенсификации процесса горения топлива в слое материала на решетке служат 6 вентиляторов. В начальной части решетки происходит подсушка гранул, а в последующей — частичное расплавление их и образование спека. Процесс подсушки и спекания продолжается 10 мин. Полученный спек после охлаждения в кучах дробится и измельчается до заданных размеров. Б. Левман

37072. **Тепловая обработка бетона способом гидроэлектропрогрева. Матвеев Н. И.**, Трансп. стр-во, 1957, № 12, 10—12

Предложен способ пропаривания бетона с применением электрич. тока. Вокруг забетонированной конструкции создается паро-водяная рубашка, вода в ко-

торой подогревается с помощью электродов, включенных в сеть электротока. Электроды изготовляются из обрезков арматурной стали. Описано устройство пропарочной камеры. М. Степанова

37073. Дозировка заполнителей для бетона. Козак (Sand- und Kiesliferung-raum-oder gewichtsmäßig? Kosack Walter), Betonstein-Ztg, 1957, **23**, № 9, 661—663 (нем.; рез. англ., франц.)

См. РЖХим, 1958, 5455.

37074. Ускоренный способ испытания бетона на водопроницаемость. Элбакидзе М. Г., Насберг В. М., Гидротехн. стр-во, 1957, № 12, 36—37

С целью ускорения испытания бетона на водопроницаемость рекомендуется производить пропарку образцов. Разработанная и рекомендуемая ТНИСГЭИ методика предусматривает испытание на водопроницаемость бетонных образцов немедленно после пропарки в течение 12 час. при 70°. Пропарка производится непосредственно после укладки бетонной массы в формы. В качестве вяжущего применялся портландцемент Грузинского з-да марки 300. Испытания проводились на приборе ТНИСГЭИ. Давление повышалось ступенями приблизительно по 0,5 *ат* через 8 час. Отмечается, что степень водопроницаемости пропаренного бетона не может оцениваться кол-вом атмосферо-часов, зафиксированных к моменту появления влаги на торцах образцов. Критерием для оценки степени водопроницаемости пропаренного бетона является коэф. фильтрации. М. Степанова

37075. Отбор и испытание проб. Томсон (Sampling and testing require attention. Thomson Harry F.), Pit and Quarry, 1957, **49**, № 8, 196, 198, 200 (англ.)

Обращается внимание на необходимость тщательного отбора проб при контроле бетонных работ. Для испытания бетона на сжатие изготовляют цилиндрич. образцы. Отклонения размера образцов от стандартного не должно превышать по диам. 1,5 *мм* и по высоте 6 *мм*. Плоскости оснований цилиндров должны быть выравнены с точностью до 0,05 *мм*. Широко распространены формы из парафинированной бумаги. В течение первых суток образцы должны храниться в формах в камере, т-ра в которой составляет 18—24°. Затем производится расформовка и образцы хранят до момента испытания при т-ре 23° в условиях насыщения воздуха парами воды. При низкой влажности воздуха происходит потеря прочности образцов: на 15% через 4 суток и на 25% и более через 28 суток. И. Смирнова

37076. Золобетон. Мазур (Pyłobeton. Mazur Stanisław), Mater. budowl., 1957, **12**, № 10, 300—309 (польск.)

Дается характеристика золобетона и различных видов летучей пыли, используемой для его изготовления. Описываются результаты исследований образцов золобетона различного состава с расходом портландцемента и шлако-портланд-цемента марки «250» в кол-ве от 30 до 340 *кг/м*³ бетона. Прочность образцов на сжатие возрастает по мере увеличения расхода цемента как при нормальном твердении, так и с применением пропаривания. $R_{изг}$ составляет $^1/_5$—$^1/_7$ от $R_{сж}$ в зависимости от расхода цемента. Образцы золобетона показали удовлетворительную морозостойкость и водонепроницаемость. Описывается технология изготовления золобетона. Б. Левман

37077. Подбор состава бетона определенного качества с помощью модуля поверхности заполнителей. Часть III. Предварительное определение прочности бетона и жесткости бетонной смеси. Павлович (Zusammensetzung von Beton mit bestimmten Eigenschaften mit Hilfe der Körnungsfläche. III. Teil. Vorbestimmung der Betonfestigkeit und der Frischbetonsteife. Pawlowitsch A.), Bautechnik, 1957, **34**, № 9, 348—352 (нем.)

Часть II см. РЖХим, 1957, 75148.

37078. Некоторые вопросы подбора состава цементного бетона для дорожных покрытий. Комар А. Г., Сб. тр. Всес. заочн. инж.-строит. ин-т, 1957, 1, 96—108

Приведены результаты опытов по выбору состава бетона для цементо-бетонного дорожного покрытия. Установлено, что бетон на известняковом щебне имеет бо́льший предел прочности при изгибе, чем бетон на гранитном щебне. И. Смирнова

37079. Опыты с укреплением грунта цементом при строительстве дорог в Венгрии. Кезди (Erfahrungen mit der Zement-Bodenvermörtelung in Ungarn. Kézdi Arpád), Strassen-und Tiefbau, 1957, **11**, № 9, 525—529 (нем.)

Приводятся результаты исследований лаборатории механики грунтов Технического Университета строительства и транспорта (Будапешт) по исследованию влияния величины добавки цемента на уплотняемость, прочность, водопроницаемость, морозостойкость и истираемость грунтоцементных смесей. С помощью вращающегося вокруг оси катка, имитирующего движение транспортных средств по дорожному покрытию, установлено, что предел прочности при сжатии цилиндров (диам. 95 × 141 *мм*) для получения качеств. покрытия должен быть ⩾ 15 *кг/см*². При смешении с цементом песка, песка и ила (5 : 1 по весу) или крупного и мелкого песка (1 : 1) минимально допустимый расход цемента составляет 130—170 *кг/м*³ (6,5 до 8% по весу). Приводится методика расчета расхода цемента для дорожного покрытия в зависимости от толщины покрытия, величины нагрузки и угла трения, а также, в зависимости от модуля упругости, основания и покрытия. Г. Копелянский

37080. Требования к бетонам для автодорог и аэродромов. Шула (Důležité vlastnosti betonu pro silnice a letiště. Šula Božetěch), Inžen. stavby, 1957, **5**, № 9, 480—484 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

К дорожному бетону предъявляются повышенные требования в отношении сопротивления растяжению и изгибу, поэтому следует предпочесть однослойные покрытия двухслойным. При двухслойных покрытиях нижний слой должен быть суше и менее пластичным. Для достижения требуемых 40 *кг/см*² сопротивления на изгиб следует в качестве наполнителя применять одну фракцию природного песка и две фракции просеянного недробленого гравия. Для достижения прочности 45 *кг/см*² берется 1 фракция песка и 2 фракции смеси недробленого гравия и дробленых валунов. Для покрытия прочностью на изгиб 50 *кг/см*² берется 1 фракция песка, чистый дробленый камень и гравий. Бетон из недробленого гравия дает низкую прочность. Е. Стефановский

37081. Исследования по бетону. Расселл (Modern developments in concrete. Russell Peter), J. Instn Minicip. Engrs, 1957, **84**, № 5, 161—175 (англ.)

Рассматриваются достижения последних лет в области армирования и предварительного напряжения бетонных деталей. Приведено описание двух различных методов напряжения бетона. По одному из них (метод предварительного напряжения) проволока напрягается перед укладкой бетона, в то время как по методу последующего напряжения проволока напрягается после укладки бетонной массы. Для предварительно напряжённого бетона желательна холоднотянутая проволока, способная давать высокие напряжения. Диаметр проволоки должен быть 2—7 *мм*. Для бетона с последующим напряжением используется проволока диам. > 7 *мм*. Кратко описаны основные способы предварительного напряжения проволоки в

бетоне, которые в настоящее время применяются в Англии. В. Горшков

37082. **Прочность и деформации растянутого бетона. Десов А. Е., Бурчуладзе Ш. В.,** Тр. н.-и. ин-та бетона и железобетона Акад. стр-ва и архитект. СССР, 1957, вып. 1, 58—71

Установлено, что ползучесть бетона на портланд-цементе больше, чем на глиноземистом цементе, но усадочные деформации р-ра на глиноземистом цементе не меньше, чем у портланд-цемента. Образцы на портланд-цементе с добавкой 20% асбестового волокна 5-го сорта показали большие пластич. деформации в крайних волокнах ($2{,}75 \cdot 10^{-4}$) со значительным короблением. Вакуумирование асбоцемента уменьшает пластич. деформации и коробление образцов. Усадочные деформации при вакуумировании не увеличиваются. Добавка минер. ваты вызывает усадку у вибрированных и вакуумированных образцов, а также большие пластич. деформации. Сопротивление растяжению при добавлении к цементу 20% минер. ваты повышается на 25%, а при вакуумировании на 30%. Б. Варшал

37083. **Исследование огнестойкости струнобетонных напряженных элементов. Клюз** (Badania nad ognioodpornością sprężonych elementów strunobetonowych ściskanych. Kluz Tomasz), Inż-ia i budown., 1957, 14, № 9, 308—318 (польск.)

Проводились исследования огнестойкости малых образцов-балочек из струнобетона 3 × 5 × 25 *см*, подвергавшихся осевой нагрузке. Установлено, что при наличии защитного слоя толщиной 10 *мм* образцы выдерживали 4-часовое нагревание до т-ры 600° без внешних изменений и трещинообразования. Прочность струнобетонных элементов из бетона с базальтовым заполнителем при нагревании до той же т-ры понизилась на 45% по сравнению с прочностью образцов, не подвергавшихся нагреванию. Струнобетонные элементы, работающие на сжатие, показали значительно более высокую огнеупорность, чем бетонные образцы без напряжения. При т-ре 200° наблюдается сокращение длины струн, в результате которого снижается напряжение в элементе. Б. Левман

37084. **Улучшение водонепроницаемости цементно-песчаного раствора. II. Применение песка, обработанного мылом. Догра, Уппал** (Waterproofing cement-sand mortar. 2. The use of sand treated with soap. Dogra R. N., Uppal I. S.), Indian Concrete J., 1957, 31, № 2, 56—57, 64 (англ.)

В исследованиях, посвященных повышению водонепроницаемости цементно-песчаных р-ров (ЦПР), авторы применили способ обработки песка мыльным р-ром. Были взяты 2 песка — крупный (модуль крупности 2,4) и мелкий речной (модуль крупности 1,2). Изготовленные ЦПР состава 1 : 2, 1 : 4 и 1 : 6 испытывались на водопоглощение, капиллярный подсос и прочность. Применение обработанного мылом песка значительно снижает водопоглощение ЦПР, особенно тощих. Аналогичные результаты получены и в отношении величины капиллярного подсоса. Опыты, проведенные на строительной площадке, показали, что в ЦПР с необработанным песком капиллярный подсос достигал контрольной высоты менее чем через 10 час., а в ЦПР с обработанным песком (даже при миним. конц-ии мыльного р-ра 0,1%) подсоса не наблюдалось в течение 96 час. Прочность ЦПР с обработанным песком несколько понижается. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 69560. Б. Левман

37085. **Влияние зернового состава глин на прочность цементно-глинистых растворов. Пясковский** (Wpływ uziarnienia glin na cechy wytrzymałościowe tworzyw cementowo-glinianych. Piaskowski Antoni), Inż-ia i budown., 1957, 14, № 9, 335—336; № 10, 369—370 (польск.)

На основе опытов с цементно-грунтовыми и цементно-глинистыми р-рами автор приходит к выводу, что решающее влияние на прочность этих р-ров оказывает не так называемая «жирность» глин, характеризуемая их уд. весом, а содержание в них илистой фракции (< 0,002 *мм*), определяемой с помощью ареометра. Б. Левман

37086. **Асбест в промышленности. Маттус-Нетту** (O amianto na industria. Mattos Netto Bernardino C.), Engenharia, miner. e metalurgia, 1957, 25, № 149, 233—236 (порт.)

Описаны состав, свойства и объекты использования в промышленности различных видов асбеста. И. Крауз

37087 К. **Эффективные режимы тепловлажностной обработки бетонов. Виткуп А. Б. М.,** Промстройиздат, 1957, 120 стр., илл., 4 р. 60 к.

37088 К. **Бетонные работы. I. т. Технология бетона. Часть 2. Состав строительных растворов и бетонов, их производство и контроль качества. Бехине** (Stavitelství betonové. 1. Technologie betonu. Sv. 2. Složení malt a betonů, jejich výroba a kontrola. Bechyně Stanislav. Praha, SNTL, 1957, 740 s., il., 59,50 Kčš.) (чешск.)

37089 С. **Бордюрные плиты из бетона** (Betonové obrubníky). Чехосл. стандарт 723140, 1956

37090 П. **Известковый вяжущий материал, покрытый продуктом реакции между борофосфатом щелочного металла и кремнийфтористым металлом. Плаука, Парри** (Calcareous matrix body coated with reaction product of an alkali metal boro-phosphate and a metal silicofluoride. Plauka John W., Parry Robert E.) [Johns-Manville Corp.]. Пат. США 2766140, 9.10.56

Предложен состав негорючего затвердевающего на поверхности неорганич. покрытия для армированных асбестовым волокном панелей, изготовленных на основе минерального вяжущего материала, напр. гидравлич. цемента или водн. силиката кальция. Эти панели применяются в прочных, жестких и легковесных конструкциях. Р-р борофосфата щел. металла, применяемый в качестве первичной пропитки для затвердевающих на поверхности панелей, характеризуется pH 5,5—9,0 и может быть получен растворением смеси соединений, образующихся в р-ре комплексных солей примерного состава (в %): окисел щел. металла 20—50, P_2O_5 12—30, B_2O_3 30—65. Такие смеси могут быть получены, напр. растворением в соответствующих отношениях: буры с H_3PO_4; буры с фосфатом натрия и NaOH; борной к-ты с фосфорной к-той и едким калием; буры с фосфорной к-той и фосфатом натрия и др. С. Иофе

37091 П. **Способ изготовления алебастра высокого качества. Гримм** (Procédé de fabrication de plâtres semi-hydratés de haute qualité. Grimm Rudolf). Франц. пат. 1127665, 21.12.56

Патентуется способ изготовления полугидрата, характеризующийся 2-ступенчатым обжигом при т-ре > 100°. Вначале осуществляется автоклавная обработка под давлением до 10 *атм*, охлаждение, выдержка и помол, после чего производится вторичный обжиг при нормальном давлении. В зависимости от режима выдержки и охлаждения материала изменяются сроки схватывания и прочности полугидрата. И. Смирнова

37092 П. **Способ изготовления гидросиликата кальция. Пехукас** (Procédé de préparation de silicate de calcium hydraté. Pechukas Alphonse)

[Columbia-Southern Chemical Corp.]. Швейц. пат. 316725, 15.12.56

Патентуется способ изготовления гидросиликата Ca, основанный на взаимодействии $CaCl_2$ с силикатом щел. металла. Осаждение силиката Ca происходит в водн. среде. Осажденный силикат выдерживают при т-ре выше 40° в водн. среде, содержащей растворенный хлористый щел.-зем. металл, после чего силикат Ca отделяют и высушивают. И. Смирнова

37093 П. Способ изготовления тонкодисперсного гидросиликата кальция. Платт (Procédé de préparation de silicate de calcium hydraté finement divisé. Platt William) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Швейц. пат. 317109, 29.12.56

Патентуется способ изготовления тонкодисперсного гидросиликата кальция, предназначенного для применения в качестве наполнителя или пигмента в природном и синтетич. каучуке, которым он придает повышенную прочность на растяжение. Можно получить гидросиликат кальция, максим. размеры частиц которого не превышают 0,03 μ. Отличительная особенность способа заключается в том, что приводят в соприкосновение струи водн. р-ра соли кальция и водн. р-ра силиката щел. металла и подвергают их в месте соприкосновения турбулентному перемешиванию. И. Смирнова

37094 П. Гидравлические вяжущие и способ их изготовления. Шапелль, Дьерна (Procédé pour la fabrication de liants hydrauliques et liants obtenus par ce procédé. Chapelle Jules-Antoine, Diernat Francis-Jean). Франц. пат. 1127402, 17.12.56

Патентуется способ изготовления 3- и 4-компонентных вяжущих из природных или искусств. материалов, основным компонентом которых является анортит, муллит или геленит. Способ заключается в осуществлении гидролиза анортита, геленита или муллита в присутствии ~ 15% сульфата кальция и извести. И. Смирнова

37095 П. Способ нанесения отделочного слоя. Ларсен, Ларсен, Грум (Process for bonding hydraulic cementitious materials. Larsen Herbert J., Larsen Phyllis H., Groome George G.). Пат. США 2760885, 28.08.56

Патентуется способ нанесения отделочного слоя из вяжущих гидравлич. материалов на различные материалы (дерево, металл, стекло и др.). Отделочный слой сцепляется с основой с помощью промежуточной пленки в-ва, которое представляет собой водн. эмульсию поливинилацетата с некоторыми добавками. И. Смирнова

37096 П. Усовершенствование изготовления цементного теста. Галлей-Хатчард (Perfectionnements dans la fabrication d'une pâte cimenteuse. Gallai-Hatchard Marcel). Франц. пат. 1127716, 24.12.56

Патентуется способ изготовления теста, заключающийся в мокром помоле шлака, подвергшегося обдуванию воздухом, и активизации теста с помощью катализатора, вызывающего схватывание. И. Смирнова

37097 П. Способ получения гидрофобного цемента (Fremgangsmåde til at gøre cement holdbar i fugtig luft) [A. S. P. Chemical Co., Ltd, Conrad Lawrence Walsh]. Датск. пат. 82168, 25.02.57

Для получения гидрофобного цемента, устойчивого во влажном воздухе, рекомендуется применять хлорфенол или смесь хлорфенолов, напр., пентахлорфенол (I) или хлоркрезолы (II) или р-р I во II в кол-ве 0,5—1,0 вес.%, причем сначала хлорфенолы вводят при размоле клинкера в кол-ве 10 вес.%, а затем разбавляют цементом до 1%. К. Герцфельд

37098 П. Применение омыленных естественных смол для получения цементов и других стройматериалов. Хёрлинг, Хёрлинг (Verfahren zur Herstellung eines Zusatzstoffes für Mörtelmassen und andere Baustoffe unter Verwendung von verseiftem Naturharz. Hörling Ludwigsen, Hörling Ludwigun) [Fa. Ludwig Hörling. Chemische Baustoffe]. Пат. ГДР 12173, 8.10.56

Для равномерного распределения в строительном материале добавок омыленных естественных смол, напр. омыленного винсола, последний замешивают с очень небольшим кол-вом пригодного для изготовления соответствующего стройматериала в-ва, напр. пушонки, высушивают полученную густую массу Ca-мыла сначала на воздухе, а затем при 70—80° и размалывают сухую массу в тонкий порошок. Для сообщения водонепроницаемости прибавляют смесь гашеной извести в виде порошка и эмульсии ворвани и (или) бурильной жидкости в воде. Пример: к 1000 ч. пушонки прибавляют 50—200 ч. эмульсии ворвани и (или) бурильной жидкости в воде и добавляют 20—30 ч. патентуемого порошка; полученная масса легко замешивается в бетон. Ю. Вендельштейн

37099 П. Способ защиты бетона от коррозии щелочами (Fremgangsmåde til at beskytte beton mod angreb af alkalier og bindemiddel til anvendelse ved fremgangsmåden) [Aktieselskabet Aalborg Portland-Cement-Fabrik]. Датск. пат. 81959, 28.01.57

Патентуется щелочеустойчивый цемент, содержащий в своем составе Na_2O и K_2O не более 0,6%, диатомиты 5—20%. К. Герцфельд

37100 П. Способ придания водонепроницаемости бетонным резервуарам. Линде (Sätt att täta betongbehållare eller betongkonstruktioner mot vatten. Lindhe J. H. O.) [Handelsbolaget under firma A. Johnson & Co.]. Шведск. пат. 157996, 26.02.57

Способ придания водонепроницаемости бетонным резервуарам и др. конструкциям отличается тем, что поверхность бетона покрывают р-ром асфальта, содержащим ⩾ 0,5, лучше 1,5—2,0 вес.% твердой, насыщ. жирной к-ты с прямой, содержащей ⩾ 12 углеродных атомов, цепью, напр. стеариновой, а в качестве наполнителя — молотый бетон. К. Герцфельд

37101 П. Состав вяжущего раствора. Берни, Фелдер (Cement mortar composition of matter. Burney Henry Prather, Jr., Felder John Lawson). Пат. США 2763561, 18.09.56

Предложен вяжущий р-р с повышенной водоудерживающей способностью для крепления каменной кладки. Состав р-ра (в %): портланд-цемента 85—90, асбестового волокна 1—5 и кварцевого песка размером до 74 μ 10—15. Р-р обладает хорошей подвижностью и легко перекачивается насосом. Повышенное водоудержание способствует более быстрому твердению р-ра и предупреждает трещинообразование. Б. Левман

37102 П. Насыщение асбестового волокна в ролле. Фейгли (Beater saturation of asbestos fibers. Feigley David A., Jr) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2759813, 21.08.56

Патентуется способ изготовления асбестовых листов из асбестового шлама, предварительно прошедшего обработку в ролле, в процессе которой на волокнах осаждается латекс. И. Смирнова

37103 П. Изделия на основе асбеста и цемента, устойчивые против выветривания (Articles à base d'amiante et de ciment, résistant aux intempéries) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Франц. пат. 1127176, 10.12.56

Патентуется способ придания гидрофобности поверхности строительных деталей из асбоцемента посредством обработки их кремнийорганич. в-вами, расход которых равен 2—4 *г/м²* обрабатываемой поверхности. И. Смирнова

37104 П. Способ производства кирпича из шлаковой ваты. **Б р е м, К р а й ч и** (Sposób wyrobu cegły z wełny żużlowej. B r e m H e r b e r t, K r a i c z y J a n) [Przedsiębiorstwo Robót Termoizolacyjnych «Termoizolacja»)]. Польск. пат. 38485, 10.12.56

Шихту для кирпича составляют из 350 вес. ч. шлаковой ваты, 40 ч. талька, 100 ч. жидкого стекла (40° Bé) и 1050 ч. воды. Формование производится при 380—400°. Коэф. теплопроводности кирпича 0,08—0,11, теплостойкость до 800°.

С. Иофе

См. также: Творческая деятельность В. Н. Юнга 35017. Условия существования фаз в системе MgO-SiO_2-H_2O 35408. Определение Na и K в цементном сырье 35883. Электрооборудование для цементной пром-сти 36550. Коррозия бетона 36606, 36607. Антикоррозионные защитные покрытия из бетона 36608. Коррозия строительных материалов 36610, 36611.

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

37105. О низкотемпературных циклах высокого давления без очистки и осушки газов. Герш С. Я., Докл. от СССР 9-му Междунар. конгрессу холода. М., Госторгиздат, 1957, 80—85

Предлагается для компенсации холодопотерь в воздухоразделительных установках осуществлять замкнутый холодильный цикл, в котором циркулирует чистый газ (воздух, азот), сжимаемый в компрессоре с 5—6 до 120—200 *ата*, а затем частично расширяемый в поршневом детандере. При этом перерабатываемый воздух сжимается до 6—6,5 *ата*, подвергается охлаждению и очистке от влаги в регенераторах (Р) или в регенераторах-рекуператорах и поступает в ректификационную колонну. В установках с Р $\sim$ 3% воздуха из промежуточного сечения азотных Р отводится в силикагелевые фильтры, а затем поступает в колонну; таким образом обеспечивается незамерзаемость Р.

Ю. Петровский

37106. Применение адсорбции в технологии получения криптона. П е т у х о в С. С., В а г и н Е. В., Ж у х о в и ц к и й А. А., Кислород, 1957, № 3, 17—21

Излагается технология получения Kr из первичного концентрата (0,1—0,2% Kr, остальное — O_2 и примеси углеводородов) с применением адсорбционных методов, включающая три этапа: 1) динамич. насыщение охлажденного сорбента (С) концентратом; 2) замещение адсорбированного O_2 газообразным N_2; 3) адсорбционно-термич. обогащение. Динамич. насыщение протекает при т-ре жидкого O_2 и завершается после отработки $\sim$ 80% длины слоя. Холодный С продувается N_2 до полного замещения в нем O_2 без потерь Kr. Для обогащения сорбированной фазы по Kr при десорбции создают движущееся вдоль С температурное поле с помощью секционированного нагревателя; при этом сначала отходит N_2, а затем метанокриптоновая фракция (60% Kr + Xe, 15—20% CH_4, 20—25% N_2 и 1—2% O_2). Углеводороды удаляются окислением на CuO при 800—850°, и N_2 отделяется затем низкотемпературной разгонкой. Исследован процесс динамич. насыщения силикагеля концентратом и найдена зависимость времени отработки Θ слоя С, мин., от длины *L*, *см*, при различных скоростях газового потока α, *см/мин* (при т-ре 90° K и давл. 760 *мм* рт. ст.): $\Theta^{0,5} = 29\ (L/\alpha)^{0,5} - 48,5\ \beta^{-0,5}$, где β — кинетич. коэф., *мин.*$^{-1}$. Для процесса замещения O_2 получена расчетная ф-ла, позволяющая определить продолжительность процесса замещения: $\Theta^{0,5} = 6,93\ (L/\alpha)^{0,5} + 3,54$.

А. Ровинский

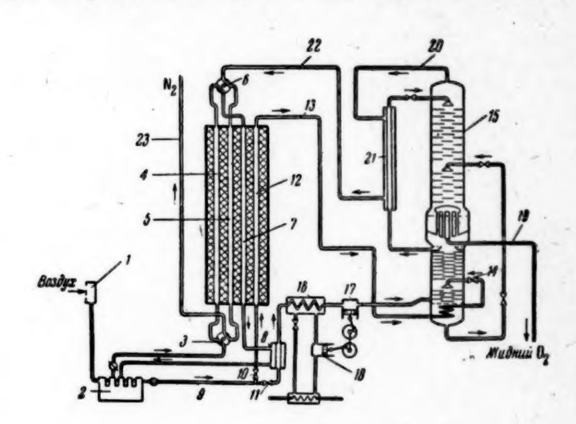
37107. Определение количества газов в баллонах. К а г а н е р М. Г., Р о г о в а я И. А., Кислород, 1957, № 3, 22—24

Определение истинного кол-ва газа в баллоне под давлением возможно только с учетом действительных значений коэф. сжимаемости *z*. Приведены значения *z* для водорода и всех компонентов воздуха при т-рах 0, 25 и 50°; игнорирование *z* приводит к получению заниженных результатов для кислорода и аргона при 150 *ат* на $\sim$ 5,6%, для азота $\sim$ 2—3%; при вычислении кол-в сжатого криптона и ксенона без учета *z* ошибка составляет соответственно 30 и 60%.

А. Ровинский

37108 П. Процесс и аппаратура для разделения газовых смесей. Ц у н о д а (Process and apparatus for separating gases. T s u n o d a K e n n e t h) [American Messer Corp.]. Пат. США 2763138, 18.09.56

Предложена схема воздухоразделительной установки высокого давления, отличающаяся способом очистки воздуха (В) от примесей влаги и CO_2. Атмосферный В через фильтр *1* засасывается компрессором *2* и после сжатия в первой ступени до давл. 6 *кг/см*^{2} через распределительное устройство *3* поступает в один из двух переключающихся каналов *4* или *5* теплообменника (Т); здесь происходит охлаждение В, сопровождающееся вымерзанием влаги и CO_2, после чего очищ. В с помощью распределительного устройства *6* направляется в канал *7*, где нагревается и, пройдя Т *8*, возвращается в *2* для сжатия до конечного давл. 200 *кг/см*^{2}. Сжатый и очищ. В по линии *9* подводится к вентилям *10* и *11* и распределяется по двум направлениям: одна часть В через *10* поступает



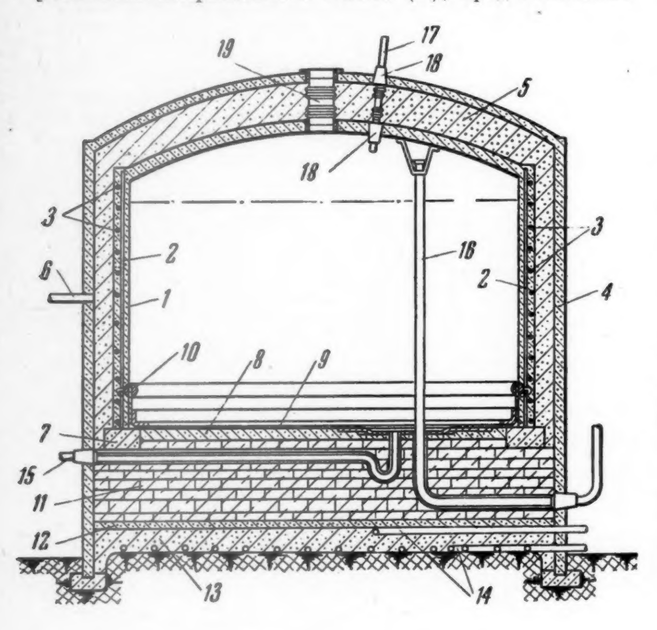
в канал *12* Т, где охлаждается, и по линии *13* через дроссельный вентиль *14* вводится в колонну двойной ректификации *15*; другая часть В через *11* поступает в *8*, а оттуда в испаритель *16* компрессионной холодильной установки, где охлаждается, а затем расширяется в поршневом детандере *17* и поступает в *15*. Работа расширения В в *17* используется для привода компрессора *18* холодильной установки. Жидкий O_2 выводится из *15* по линии *19*, а газообразный N_2 по линии *20* направляется в переохладитель *21*, а оттуда по линии *22* — в один из каналов *4* или *5* Т и выводится в атмосферу по линии *23*. Соотношение потоков в Т обеспечивает температурные условия, необходимые для полного удаления обратным потоком N_2 выделившихся на поверхности влаги и CO_2.

Ю. Петровский

37109 П. Бетонный резервуар для сжиженных газов. Б л и с с, Р и д, Б е к м а н (Concrete reservoir for liquefied gases. B l i s s L y m a n A., R i e d e P e t e r

M., Beckman John H.). [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2777295, 15.01.57

Предлагается конструкция резервуара (Р) из армированного напряженного бетона (Б), предназначенно-



го для хранения больших кол-в сжиженных газов (N_2, O_2). Р представляет собой цилиндрич. сосуд с двойными стенками из армированного Б и двойным сферич. верхним днищем; свободный объем между стенками заполнен теплоизоляционным материалом. Внутренняя стенка *1*, непосредственно соприкасающаяся со сжиженным газом, выполняется из плотного Б и покрывается защитным слоем непроницаемого неорганич. материала. Напряженная арматура выполняется из холоднотянутой проволоки диам. ~6 *мм* из углеродистой стали, которой сообщается при нормальной т-ре растягивающее напряжение порядка 7000 *кг/см²*. Арматура состоит из системы вертикальных струн *2* и проволоки *3*, заложенной в *1* по винтовой линии; она препятствует возникновению в Б растягивающих напряжений, обусловленных температурными деформациями. Внешняя стенка *4* Р также выполнена из железобетона. Для теплоизоляции *5* применяются порошкообразные или волокнистые материалы; во избежание увлажнения изоляции *5* в пространстве, образованном *1* и *4*, поддерживается небольшое избыточное давление сухого газа (напр., N_2), который вводится по трубе *6*. Бетонное кольцо *7* служит опорой для *1*. Плоское днище *8* выполняется из легкого Б со спец. наполнителем и со стороны жидкости защищается листовой нержавеющей сталью *9*. Место стыка *1* и *7* также защищено стальной оболочкой, которая герметично сопрягается с поверхностью Б посредством кольца *10*. Подушка *11* из теплоизоляционных блоков (напр., пеностекла) служит опорой для *8* и передает нагрузку плите *12* из Б, которая лежит на слое уплотненного песка *13*. Нагреватель *14* предупреждает промерзание грунта под Р. Труба *15* служит для заполнения и опорожнения Р, а трубка *16* определяет максим. уровень жидкости в Р. Пары, образующиеся при хранении сжиженного газа, выводятся по трубе *17*, имеющей линзовые компенсаторы и соединенной сваркой с муфтами *18*, залитыми в Б. Такие же компенсаторы имеет горловина люка *19* для осмотра и очистки Р. Бетонные Р значительно проще в изготовлении и дешевле металлических. Ю. Петровский

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 37110—38519 № 11 10 июня 1958 г.

IV

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(Часть 3)

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

37110. **Новый реагент для нефтехимического синтеза — перекись водорода. Хатч** (Here's the first complete story on the newest petrochemical hydrogen peroxide. Hatch Lewis F.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 3, 197—200 (англ.)

Обзор применения. В. Щекин

37111. **Финская промышленность органической химии. Тальвитиэ** (Katsaus suomen ergaaniskemialliseen synteettiseen teollisuuteen. Talvitie Y.), Tekn. kemian aikakauslehti, 1956, **13**, № 19, 622—624 (финск.; рез. англ.)

Обзор современного состояния и перспективы развития промышленности. Л. Песин

37112. **Частичное и полное окисление метана в гомогенной и гетерогенной фазах. Часть I. Сальви, Фьюмара** (Ossidazione parziale e totale del metano in fase omogenea ed eterogenea. Parte I. Salvi G., Fiumara A.), Metano, 1957, **11**, № 2, 59—70; Riv. combust., 1957, **11**, № 2, 112—128 (итал.)

Обзор работ по исследованиям процесса частичного и полного окисления метана при низких, средних и высоких т-рах в гомогенной фазе, а также по пределам взрываемости смесей $H_2 + O_2$. Библ. 21 назв. К. З.

37113. **Метилирование пентенов хлористым метилом** (Состав продуктов реакции метилирования 2-метил-2-бутена). **Доладугин А. И., Нестеровский В. В., Хмельницкий Ю. Л.**, Химия и технол. топлива, 1956, № 10, 26—31

Изучался состав продуктов р-ции метилирования (РМ) 2-метил-2-бутена хлористым метилом (I). Наиболее достоверным механизмом РМ следует считать механизм, по которому в первой стадии I присоединяется по месту двойной связи по правилу Марковникова. Во второй стадии РМ отщепляется HCl, который связывается окисью металла (MgO), в результате чего образуются углеводород большего мол. веса, чем исходный, вода и $MgCl_2$. Отмечаются побочные процессы РМ — изомеризация и полимеризация исходного сырья и, возможно, продуктов р-ции. В небольшой степени наблюдается также циклизация олефинов. Продукты охарактеризовывались с помощью четкой ректификации, спектральных методов анализа, определением физ.-хим. констант, а в ряде случаев получением и исследованием производных последних (напр., пикратов). Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 15398. Н. Щеголев

37114. **Синтез карбоновых кислот из олефинов, окиси углерода и воды. Кох** (Carbonsäure-Synthese aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasser. Koch Herbert), Brennstoff-Chemie. 1955, **36**, № 21-22, 321—328 (нем.)

Описывается в общих чертах новый способ получения карбоновых к-т из олефинов (I), CO и воды, отличающийся от ранее известных процессов более легкими условиями р-ции (т-ра 0°—30°, давл. 20—100 *ат*). В качестве катализатора (К) применяют конц. H_2SO_4 (96%) и комплексные соединения BF_3. Исходными материалами могут служить алифатич. I нормального и изо-строения, ненасыщ. циклич. углеводороды, пинен, камфен и др.; кроме того, напр., олеиновая к-та, из которой с хорошим выходом получена C_{19}-дикарбоновая к-та. В начале I реагирует с CO в отсутствие воды, последняя добавляется в рассчитанном кол-ве во второй стадии процесса. Карбоксильная группа присоединяется по правилу Марковникова. Соотношение $H_2SO_4 : I$ должно быть более 1 моля на моль I, иначе образуются соответствующие спирты и сложные эфиры. Наличие жидких слоев в газообразной фазе требует хорошего перемешивания. Из пропена и *н*-бутена-1 и -2 получают изомасляную и α-метилмасляную к-ты, выход 90—95%. При превращении пентена-2 при 5 *ат* общий выход к-т 59%, при 30 *ат* до 90%. При 20—30 *ат* получаются исключительно мономерные к-ты и при более низком давлении — полимерные к-ты. Разветвленные третичные I реакционнее неразветвленных. Р-цию с 2-метилпентен-1-ом вели с кислой смесью BF_3 с конц. H_2SO_4 или H_3PO_4. После прибавления воды К хорошо отделялся и возвращался в р-цию для нового превращения. Из изобутена (II) получается исключительно триметилуксусная к-та, которая вместе с высшими к-тами образуется также из ди- и тримеров II и других I в результате расщепления их на осколки II. Тример пропена образует без существенных побочных р-ций C_{13}-карбоновые к-ты. М. Руденко

37115. **Каталитический крекинг алкилбензолов на кислых глинах. Танака** (Catalytic cracking of alkylbenzenes with acidic clays. Tanaka Takehide), Mem. Fac. Engng, Kyushu Univ., 1955, **15**, № 1, 11—47 (англ.)

Изучены условия каталитич. крекинга *н*-кумола. Показано, что оптимальными являются т-ра 425—475°, объемная скорость 0,28—0,185; активации катализатора не требуется до прохода 3 *мл* жидкости на 1 *г* катализатора. Активность кислых глин увеличивается при обработке HCl и увеличении содержания SiO_2. Присутствие воды мешает крекингу. Кажущаяся энергия активации 10,2 *кал.* Проведен синтез алкилбензолов по Фриделю — Крафтсу и по Клеменсу, с последующим их крекингом в оптимальных условиях. Показано, что если первый углеродный атом в боковой цепи, ближайший

к ядру, является первичным или вторичным, то крекинг на кислых глинах не происходит. Если этот атом является третичным или четвертичным, то крекинг имеет место. Изучены спектры Рамана, дипольные моменты, спектры УФ-адсорбции и адсорбируемость алкилбензолов на кислых глинах. Т. Мухина

37116. О составе продуктов деструктивной гидрогенизации бензола над сернистым вольфрам-никель-алюминиевым катализатором. Калечиц И. В., Павлова К. А, Тр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, 1956, вып. 4, 81—86

Изучалась деструктивная гидрогенизация бензола в присутствии промышленного катализатора $WS_2=NiS=$ $=Al_2O_3$ (К) при 420, 450 и 500°. Начальное давление H_2 140—150 *ат*, рабочее 300—350 *ат*. Продолжительность опытов 3 часа. Кол-во К составляет 30 вес. %. Оптимальная т-ра гидрирования бензола в присутствии К равна 450°. К обладает наибольшей гидрирующей активностью и наименьшей изомеризующей и расщепляющей способностью по сравнению с другими наиболее распространенными промышленными и лабор. К (WS_2, WS_2 на терране, MoS_3, $Ni=Al_2O_3$). См. также РЖХим, 1956, 40595. М. Энглин

37117. Использование отработанной кислоты в процессе производства алкилбензола. Кутюмов П. С., Остапенко Н. В., Мильман В. М., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 8, 11—12

На лабор. установке непрерывного действия (при атм. давлении) проведена работа по использованию отработанной H_2SO_4 от процесса произ-ва алкилбензола. Сырьем служил коксохим. бензол и пропан-пропиленовая фракция газа каталитич. крекинга. Показано, что отработанная к-та крепостью 85% обладает каталитич. активностью и может быть использована для получения кумола, при этом т-ра процесса должна поддерживаться на уровне 70°. Применение отработанной к-ты от процесса произ-ва изооктана освоено на заводской установке и дает большой экономич. эффект. А. Нагаткина

37118 П. Пергалоидированные пропены и бутены и способ их получения. Миллер (Olefin halocarbons containing three and four carbon atoms and method of making them. Miller William T.). Пат. США 2733277, 32.01.56

Фторсодержащие пергалоидолефины, имеющие $\geqslant 3$ атомов С (пергалоидпропены и пергалоидбутены), получают пиролизом в проточной системе в трубке из никеля или из стекла пирекс пергалоидэтиленов, содержащих $\geqslant 2$ атомов F. Через пирексовую трубку (диам. 15 *мм*, длина ~32,5 *см*) при ~ 690° пропускают ток сухого N_2 для вытеснения воздуха из системы. Затем при той же т-ре со скоростью 20 *г/час* в течение 25 час. пропускают $CF_2=CFCl$ (время контакта — 13 сек). Продукты р-ции собирают последовательно в ловушку, охлажденную до комнатной т-ры, и в ловушку, охлажденную до —78°. Ректификацией содержимого второй ловушки (279,2 *г*) получают $CF_2=CFCF_2Cl$ (81,3 *г*), т. кип. 7—9°, т. пл. —139,8°, d^0 1,5152. При перегонке содержимого первой ловушки на ректификационной колонке длиной 50 *см* выделяют смесь изомерных дихлорперфторпропенов (105 *г*) и $CF_2=CFCF$-$ClCF_2Cl$, $n^{20}D$ 1,3412, d^{20} 1,574, т. кип. 64,5—65°/740 *мм*, т. пл. ниже —80° (52,2 *г*). $CF_2=CFCl$ пропускают при 550—560° в пирексовый трубчатый реактор (диам. 2,5 *см*, длина зоны нагрева 30 *см*) со скоростью 30—40 *г/час*, причем получают $CF_2=CFCF_2Cl$ (5—10%), $CFCl_2CF=CF_2$ (15—25%), т. кип. ~47°, $CF_2=CFCFClCF_2$-Cl (35%), $CF_2CFClCFClCF_2$ (30%) (цикл) и высококипящий остаток (15%). При проведении р-ции в никелевой трубке при 650° наряду с основными продуктами в больших кол-вах получают $CF_2CF=CFCF_2$ (цикл) и перфторбутадиен. Пиролизом $CF_2=CF_2$ при 746—770° и времени контакта 10 сек. со значительным выходом получают перфторбутен-1 (т. кип. —10°). Термич. р-ции CF_2CF_2 в никелевой трубке < 400° не идут. При 400—600° идет циклодимеризация, > 650° образуется $CF_3CF=CF_2$ и перфторбутен-1, а > 750° получают продукты крекинга — смесь фторуглеродов. Полученные фторолефины употребляют для получения полимеров. Л. Герман

37119 П. Производство 1,5-пентандиола из фурфурола. Хамброк, Робертсон (Production of 1,5-pentanediol from furfural. Hambrock Kenneth O., Robertson James A.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2768979, 30.10.56

1,5-пентандиол (I) и его изомеры получают гидрированием фурфурола (II) в инертном р-рителе в присутствии скелетного Co при т-рах 125—225° и при повышенном давлении. Описан метод приготовления Co-катализатора. I и изомеры применяют как промежуточные продукты и р-рители. Смесь 2 объемов тетрагидрофурилкарбинола (III) и 1 объема II пропускают через 472 *г* Co-катализатора со скоростью 635 *мл/час* при т-ре 132,5° с одновременным пропусканием через слой катализатора H_2 под давл. 308 *ат* и со скоростью 45 *л/мин*. Получают смесь, состоящую из 82% III, 9,2% I, 4,4% метилтетрагидрофурана и 1% *н*-$C_5H_{11}OH$. Аналогично из 10 об. % II и 90% III при 200° получают I с выходом 65%. М. Каплун

37120 П. Эфиры замещенных 1,5-пентандиолов. Эмерсон, Лонгли (Substituted 1,5-pentanediol esters. Emerson William S., Longley Raymond I., Jr) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2766266, 9.10.56

При ацилировании алкилпроизводных 1,5-пентандиола алифатич. карбоновыми к-тами с 8—12 C-атомами ароматич. карбоновыми к-тами с 7—10 C-атомами или смесями этих к-т получают диэфиры, применяемые для пластификации поливинилхлорида. Этерификация ускоряется в присутствии *n*-толуолсульфокислоты, H_2SO_4 и т. д. Смесь 130 *г* C_6H_5COOH, 59 *г* 3-метил-1,5-пентандиола (I) и 45 *мл* C_6H_6 кипятят 17 час., охлаждают, разбавляют гексаном и нейтрализуют 70 *г* р-ра, содержащего 10 *г* NaOH. Органич. слой отделяют, промывают водой и фракционируют. Получают 137 *г* дибензоата I, т. кип. 174°/0,1 *мм*, выход 94,5%. Аналогично получают бензоаткапринат I, т. кип. 178—192°/0,25 *мм*, выход 89%, и толуилаткапринат I, т. кип. 184—192°/0,2 *мм*, выход 71%. М. Каплун

37121 П. Неполное окисление углеводородов. Маллев II., Фен (Partial oxidation of hydrocarbons. Mullen James W., II., Fenn John B.) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2722553, 1.11.55

Углеводороды окисляют непрерывным пропусканием смеси топлива и газообразного окислителя через удлиненную камеру, имеющую в одной своей части высокотемпературную зону, в которой газы протекают со скоростью $\geqslant 450$ *м/сек*, причем углеводороды в этой зоне окисляются O_2 в неполные продукты окисления. Р-цию прекращают быстрым охлаждением газового потока, из которого выделяют окисленные в-ва. Г. Марголина

37122 П. Окисление углеводородов. Коцебу (Oxidation of hydrocarbons. Kotzebue Meinhard H.) [Camille Dreyfus]. Канадск. пат. 511303, 22.03.55

Углеводороды (УВ) подвергают сначала частичному окислению O_2, разб. инертным газом (ИГ), при т-ре 320—480°; полученную газообразную смесь окисляют затем O_2, свободным от ИГ, при более высокой т-ре (напр., 480—650°), с последующим выделением из этой смеси образовавшихся окисленных органич. соединений. Непрореагировавшие легкие УВ выделяют из ИГ абсорбцией под давлением (напр., 42—84 *ат*) жидким

р-рителем; давление неабсорбированного при этом ИГ уменьшается для понижения его т-ры и одновременно для сжатия, охлаждения и ожижения воздуха; выделенный из ожиженного воздуха кислород направляется в окислительную реакционную зону для дальнейшего окисления уже частично окисленной смеси УВ, а выделенный охлажденный N_2 используется для охлаждения системы. Дана схема. Г. Марголина

37123 П. Метод получения продуктов с высоким содержанием низкомолекулярных карбоновых кислот путем окисления угля. Беннинг, Гроскинский, Ютнер, Карвейль (Verfahren zur Herstellung von Aufschlußprodukten mit einem hohen Gehalt an nidermolekularen Carbonsäuren durch Oxydation von Kohle. Benning Anton, Grosskinsky Otto, Jüttner Bernhard, Karweil Joachim) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 939574, 23.02.56

Указанные продукты получают при окислении HNO_3 в присутствии O_2 или O_2-содержащего газа при повышенных т-ре и давлении порошкообразного каменного угля с малым содержанием золы или обеззоленного, содержащего ≥32% летучих, и с размером зерна до 200 μ. Уголь предварительно обрабатывают воздухом или другим содержащим O_2 газом в течение 20—30 час. при 210—240°. При этих условиях окисление с HNO_3 может быть закончено в течение 2 час. 100 вес. ч. каменного угля (размер частиц <200 μ, содержание летучих 35%) окисляли воздухом 12 час. при 230° во вращающейся трубчатой печи и далее нагревали 8 час. при 160° и 6 *ат* с 1000 ч. по объему 32%-ной HNO_3. Получено 65 ч. первичного продукта, состоящего из 20 вес. ч. низкомолекулярных (НМ) к-т (*о*-, *м*- и *п*-фталевые; геми-, три- и пиромеллитовые; 1,2,3,4-бензолтетра- и бензолпентакарбоновые, меллитовая, янтарная, глутаровая, адипиновая и пикриновая) и 45 вес. ч. высокомолекулярных к-т. При окислении 24 часа воздухом и 2 часа 500 объемами HNO_3 выход продукта 70% с содержанием 45% НМ к-т. При этом 24% HNO_3 восстанавливалось до N_2 (с неокисленным углем 38%). Е. С.

37124 П. Получение муравьиной кислоты из ее солей. Клапрот (Production of formic acid from its salts. Klapproth Herbert) [Rudolph Koepp & Co.]. Пат. США 2743295, 24.04.56

HCOOH (I) выделяют из ее щел. соли подкислением минер. к-той, экстрагированием из водн. р-ра органич. р-рителем и перегонкой. Дальнейшее обезвоживание проводят с помощью *н*-пропилформиата (**II**) или изобутилформиата. Р-ритель должен иметь т-ру кипения, отличную от т-ры кипения **I**, и не давать азеотропа с I. Если экстрагирующее в-во не растворимо или очень незначительно растворимо в воде, оно может применяться самостоятельно, если же оно растворяет воду или водн. р-ры **I**, то его применяют совместно с другим р-рителем, который полностью не растворим в воде и водн. I и сильно понижает степень растворения воды или водн. **I** в р-рителе. Метод применим и для выделения других низкомолекулярных моно- и дикарбоновых к-т. 19%-ный р-р HCOONa (**III**) при хорошем перемешивании и охлаждении обрабатывают конц. H_2SO_4 (на 100 ч. **III** 14 ч. H_2SO_4), полученный р-р, содержащий 11,4% I, 17,4% Na_2SO_4 и 0,5% **III**, при 30—35° экстрагируют в противотоке 100 ч. смеси р-рителей (60 ч. тетрагидрофурана (**IV**) и 40 ч. изопропилформиата) на 100 ч. р-ра; водн. р-р после экстрагирования содержит 0,4% CHOOH, 21,9% Na_2SO_4 и 0,7% **III**. После отгонки р-рителей из экстракта при 62—63° получают 60%-ный р-р I. 3 ч. этого р-ра и 1 ч. **II** помещают в ректификационную колонку и отгоняют при 71—72° азеотропную смесь 13 ч. II и 1 ч. воды, воду отделяют и **II** непрерывно возвращают в перегонный куб, дегидратацию заканчивают, когда т-ра в парах достигнет 81° (т-ра кипения **II**). Отгоняют весь **II** и перегонкой получают 98,5%-ную **I**. Если применяют в качестве экстрагирующего в-ва смесь 70 ч. **IV** и 30 ч. C_6H_6, то после отгонки р-рителя при 65—66° получают 73% р-р CHOOH, который также дегидратируют **II**. Приведено еще несколько аналогичных примеров. Л. Волкова

37125 П. Способ получения акриловой кислоты из ацетилена, окиси углерода и воды. Реппе, Кутепов, Рафф, Хенкель, Фридерих, Химмеле (Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure aus Acetylen Kohlenoxyd und Wasser. Reppe Waller, Kutepow Nikolaus v., Raff Paul, Henkel Erich, Friederich Herbert, Himmele Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 965323, 6.06.57

Улучшение синтеза $CH_2{=}CH{-}COOH$ (**I**) из C_2H_2, CO и воды (см. пат. ФРГ 854948) состоит в применении в качестве катализаторов внутрикомплексных соединений Cu (с амино- и оксикислотами, многоатомными фенолами и т. п.), что в значительной степени снижает возможность побочных р-ций. Особенно пригодны соединения ф-л (**II, III** и **IV**) [**II** R — H или алкил (оба R могут быть алкиленом), R′ — H, алкил или CH_2COOR, X — O, **III** R — H, R′ + R′ — *о*-фенилен, X — O; **IV** R′ — H, R′ + R′ — *о*-фенилен, X — NH]. В качестве добавок к Cu-комплексам можно применять соответствующие комплексы Pb, Bi и Sb и металлов группы Fe (Ni).

X—Cu—X; CR=NR′ R′N=CR; II—IV

В качестве р-рителей берут тетрагидрофуран (**V**), диоксан, ацетон, бутиролактон или метилпирролидон. Для более быстрого начала р-ции рекомендуется прибавлять небольшое кол-во **I**. 10 ч. воды, 1 ч. **I**, 0,1 ч. **III**, 0,2 ч. соответствующего Ni-комплекса, 0,1 ч. $BiCl_3$ и 0,2 ч. гидрохинона в 50 ч. **V** вводят в автоклав, продувают его N_2, нагнетают смесь C_2H_2 и CO (1 : 1) до давл. 15 *ат* и нагревают до 170°. Нагнетанием смеси C_2H_2 и CO поддерживают давл. ~45 *ат*. Через 53 часа поглощается 28,4 *г* смеси газов. Из полученной смеси отгоняют 18,7 ч. **I**. В присутствии 0,1 ч. $PlCl_2$ (вместо $BiCl_3$) через 37 час. получают 22, 8 ч. **I**. Описаны опыты с применением в качестве катализаторов $NiBr_2$, CuBr, $SnCl_4$ и Cu-комплексов с салициловой к-той и ацетилацетоном. М. Каплун

37126 П. Применение ингибиторов полимеризации при перегонке акрилатов. Вон, Белрингер (Inhibition of polymerization during the purification of acrylates by distillation. Vaughan Mervyn Francis, Bellringer Frederick James) [The Distillers Co. Ltd]. Пат. США 2741583, 10.04.56

Для предотвращения полимеризации сложных эфиров ненасыщ. карбоновых к-т с одной этиленовой связью и 3—5 атомами C в молекуле (напр., с двойной связью α, β-положении и двумя атомами H при β-углеродном атоме) их фракционируют в присутствии смеси окислов азота. Последние получают действием минер. к-ты на нитриты щел. или щел.-зем. металлов. Нитриты вводят в перегоняемое в-во в виде водн р-ра, с конц-ией ≥0,1%. Дистиллят освобождают от окислов азота промывкой разб. водн. р-ром сульфита или карбоната щел. металла, продувкой инертным газом, вакуумированием или добавлением фенола, напр. гидрохинона или пирогаллола. Ю. Васильев

37127 П. Применение в качестве мягчителей эфиров, полученных из продуктов оксосинтеза. Мартин, Рёлен (Verwendung von aus Produkten der Oxosynthese erhaltenen Estern als Weichmachungsmittel.

Martin Friedrich, Roelen Otto) [Ruhrchemie Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 947706, 23.08.56

Спирты и карбоновые к-ты, необходимые для произ-ва сложных эфиров, получают из смеси альдегидов, которые образуются в результате присоединения CO и H_2 к олефинам при повышенных т-ре и давлении в присутствии катализатора (металлов VIII группы периодической системы элементов). Пример 1. При воздействии на смесь C_{13} — C_{17}-олефинов водяным газом при 135° и 150 *атм* с применением Co в качестве катализатора получают смесь C_{14} — C_{18}-альдегидов, которую окислением переводят в смесь соответствующих жирных к-т. Из альдегидов, полученных обработкой C_6-олефина в тех же условиях, получают спирты, что осуществляется восстановлением водородом при 185° и 150 *атм* в присутствии Co-катализатора. 1985 *г* смеси жирных к-т C_{14} — C_{18} нагревают в течение 3 суток при 140—150° с 904 *г* синтетич. C_7-спирта. Для лучшего удаления реакционной воды через смесь медленно пропускают азот. Получают 2698 *г* смеси эфиров с т. кип. 180—220°/1 *мм* и числом омыления 164. Пример 2. 400 *г* синтетич. C_{16}-спирта, полученного присоединением CO и H_2 к C_{15}-олефину при 135° и 150 *атм* с применением Co- катализатора и последующим восстановлением полученного альдегида водородом при 185° и 150 *атм*, нагревают с 400 *г* $(CH_3CO)_2O$ в течение 6 час. до 175° с последующим удалением получающейся CH_3COOH вместе с избытком ангидрида и незначительным кол-вом эфира нагреванием до 290°. Получают эфир с т. кип. 165°/5 *мм*; т. заст. —4,5°; *d* 0,868, $n^{40}D$ 1,4343; числом омыления 195. Н. Фрумкина

37128 П. Полиалкиленполиамины (Polyalkylene polyamines) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 738529, 12.10.55

Патентуются соединения, имеющие общую ф-лу $[(HOZ)_2NXN(A)]_2Y$, где Y — алкилен или циклоалкилен, причем 2—3 атома C разделяют атомы N, X — алкилен, содержащий между атомами N 4—12 атомов C, среди которых может быть находиться также эфирный O и с которым могут быть соединены углеводородные радикалы, *Z* — нормальный или разветвленный алкилен с 2—6 атомами C; A—H, CH_3, C_2H_5, *н*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7 или C_4H_9. Эти соединения получают при р-ции 2 молей галогензамещ. алкил- или алкоксиалкилдиалканоламинов с 1 молем алкилендиамина, или же при р-ции симметричного хлоралкил- или хлоралкоксиалкилалкилендиамина с диалканоламином. Напр., 4-бромбутилдиэтаноламин и изопропилендиамин кипятят в спирт. NaOH для получения N,N′-ди-(ω-иминодиэтанолбутил)-изопропилендиамина. В других примерах описано получение N,N′-ди-(ω-иминодиэтанолдодецил)-N,N′-диэтилэтилендиамина, N,N′-ди-(2-иминобутанолэтоксиэтил)-этилендиамина, N,N′-ди-(4-иминодипропанолбутил)-N,N′-диэтилтриметилендиамина, N,N′-ди-(2-иминодиэтанолэтоксиэтил)- N,N′-диметилэтилендиамина и N,N′-ди-(ω-иминодиэтанолэтоксиэтил)-1,2-циклогексилендиамина. Описанные полиалкиленполиамины дают с жирными к-тами мылоподобные соединения, применяемые как вспомогательные в-ва в текстильном и кожевенном произ-вах и как добавки в смазках и составах для чистки. Л. Чернина

37129 П. Получение насыщенных алифатических нитрилов из альдегидов и приготовленных из них иминов. Томпсон (Production of saturated aliphatic nitriles from aldehydes and imines prepared therefrom. Thompson Benjamin) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2755300, 17.07.56

Альдегид с числом атомов $C \geqslant 3$ путем альдольной конденсации в присутствии NH_3 превращается в ненасыщ. разветвленный альдимин (I) с числом атомов C, кратным таковому у исходного альдегида. Затем I нагреванием с NH_3 в присутствии дегидрогидрогенизационных катализаторов (Cu-Zn, Ag-Zn) переводят в насыщ. нитрил с разветвленной цепью. 30 молей пропионового альдегида (II) добавляли к 33 молям 10%-ного NH_4OH, поддерживая т-ру 20°, затем нагревали 1 час до 75°, отделяли слой иминов, а к водн. слою добавляли NH_3 для полного использования II; имины можно экстрагировать. Полученную смесь NH_3, воды, пропиоальдимина и высших иминов перегоняли, причем 40% продукта имело т. кип. 98°/50 *мм* и при нагревании с водн. HCl гидролизовалось, давая равные кол-ва молей II и 2-метилпентаналя (III). Высшие фракции при гидролизе дают также III. Сырую смесь иминов нагревали с избытком NH_3 в присутствии Cu-Zn-катализатора при 350° и объемной скорости 300. Перегонкой выделены пропионитрил, 2-метилпентенонитрил, 2-метилпентанонитрил, т. кип. 135°/735 *мм*, и непрореагировавшие имины. Последние и ненасыщ. нитрилы можно возвращать в р-цию. Аналогично из масляного альдегида (IV) получали имины 2-этилгексеналя и IV, которые с 3 молями избытка NH_3 пропускали над Ag-Zn-катализатором при 375°. Продукты р-ции конденсировали, органич. слой отделяли, промывали разб. к-той от непрореагировавших иминов, перегонкой выделяли бутиронитрил, 2-этилгексанонитрил (с высоким выходом) и 2-этилгексенонитрил. В. Курашев

37130 П. Получение *бис*-амидов. Бенневилл, Экснер (Preparation of bisamides. Benneville Peter L., Exner Lawrence J.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2765337, 2.10.56

Вещества ф-лы $C_nH_{2n}(CONR)_2$ (I), где $n = 1$—3, а R = насыщ. алифатич. группа с заместителями, не имеющими подвижного H-атома, получают при гидратации смеси аминов RNH_2 с нитрилами $Z—C_nH_{2n}CN$, где Z — карбоксил или его функциональные производные, при т-ре 25—150°. *Трет*-аминоалкиламины в этих условиях дают *бис*-амиды, содержащие два *трет*-N-атома. Последние алкилированием превращают в двучетвертичные аммониевые соли — возможные курареподобные агенты. Эти же соли с длинными цепями у N обладают поверхностноактивными, бактерицидными и фунгицидными свойствами. I применяют как промежуточные продукты. Получаемые из I динитрозосоединения применяют в качестве газообразующих средств в произ-ве пенопластов. I применяют также для мягчения волокна, для модификации и пластификации термопластичных смол и аминопластов. Смесь 16,5 ч. малонитрила с 81,6 ч. 38%-ного водн. CH_3NH_2 нагревают в автоклаве при 100° 6 час. Р-р упаривают в вакууме при 100°, коричневое масло растворяют в 80 ч. CH_3OH, фильтруют, упаривают и получают 25 ч. твердого в-ва, которое после двукратного экстрагирования 600 ч. C_6H_6 дает 10 ч. I ($R = CH_3$, $n = 1$), т. пл. 136° (из *изо*-C_3H_7OH). Аналогично получают I (указаны R, *n* и т. пл. в °C): $C_6H_5CH_2$, 1, 140; CH_3, 2, 173—175 (из этилацетата); *н*-C_8H_{17}, 2, 162—164; *н*-C_4H_9, 2, 183—185; $C_6H_5CH_2$, 2, 210; $C_6H_5CH_2$, 3, 165—166; *н*-C_4H_9, 3, 151—152; *н*-C_8H_{17}, 3, 144—145°; CH_3 3, 119—121; C_2H_5, 2, 190—192; 2-этилгексил, 2, 88—90; C_6H_{11}, 2, 238; $(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2$, 2, 118, $C_{12}H_{25}OCH_2CH_2CH_2$, 2 (применяется для мягчения волокна). Получены также N,N′-дибензилдиамид фталевой к-ты, т. пл. 172—173°, $(CH_3)_2N—(CH_2)_3NHCO—CH(CH_3)—CH_2—CONH—(CH_2)_3$-$N(CH_3)_2$ (II), т. пл. 180°, $(CH_3)_2N—(CH_2)_2NH—CO—CH$-$(CH_3)CH_2—CONH—(CH_2)_2—N(CH_3)_2$, т. пл. 117—119°, $C_6H_5CH_2NHCOCH(CH_3)CH_2—CONH—CH_2C_6H_5$, т. пл. 209—211°. Описаны опыты с применением эфиров цианкарбоновых к-т. Адипонитрил и другие производные полунитрила адипиновой к-ты в описанных условиях в р-цию не вступают. Смесь 102 ч. октилбензилхлорида, 60 ч. II и 500 ч. C_6H_6 кипятят 2,5 часа, C_6H_6 удаляют в вакууме и получают двучетвертичную аммониевую

соль, фенольные коэф. которой против *Micrococcus pyogenes* var. *aureus* и *Salmonella typhosa* составляют соответственно 1200 и 1000. Аналогично получают двучетвертичную соль из **II** и додеценилхлорида.

М. Каплун

37131 П. **Реакции виниловых эфиров с окситиолами. Шифелбейн** (Process of reacting vinyl ethers with hydroxythiols. Schiefelbein Richard Schar-mann) [Jefferson Chemical Co.]. Пат. США 2768975, 30.10.56

Вещества ф-лы $ROCH_2CH_2$—S—$(CH_2)_nOH$ (I), где R — алкил с 1—10 С-атомами и $n = 2$—6, получают при р-циях простых виниловых эфиров с окситиолами в присутствии катализаторов (*перв-*, *втор-* и *трет*-амины в кол-вах 0,01—0,3% от окситиола) при т-рах 25—150° и под давлением, если исходные в-ва летучи. Из I синтезируют диалкиловые эфиры дитиополиалкиленгликолей, которые применяют в качестве смазочных материалов, гидравлических жидкостей и теплоносителей. 0,17 ч. пиперидина (II) и 234,3 ч. $HSCH_2CH_2OH$ прибавляют при перемешивании к 703,3 ч. винил-2-этилгексилового эфира. Смесь выдерживают 24 часа при 90°, затем дважды промывают 200 ч. р-ра $NaHCO_3$, трижды водой и перегоняют. Получают I, $n = 2$, R = 2-этилгексил, выход 95%. В отсутствие II выход 34,5%. Описаны синтезы с применением вместо II ($н$-$C_6H_9)_3N$ и $н$-$C_4H_9NH_2$. Аналогично получают I, $n = 2$, R = *изо*-C_4H_9, выход 54%.

М. Каплун

37132 П. **Получение карбоновых кислот с тиольными группами у концевого и третьего от конца атомов углерода. Аккер, Тодд** (Preparation of acids having thiol groups on the ultimate and antepenultimate carbons from the carboxyl. Acker Donald S., Todd Charles W.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2752374. 26.06.56

Получены димеркаптокарбоновые к-ты — промежуточные продукты для синтеза α-липоевой к-ты (I) (фактор роста микроорганизмов). 20 г CH_2=CH—CO-$(CH_2)_4$—$COOC_2H_5$, 20 г S, 20 г CH_3COOH и 5 г Co-полисульфидного катализатора (см. пат. США 2402615) помещают в автоклав, нагнетают H_2 до давл. 70 *ат* и нагревают до 160° (давление поддерживают в пределах 70—175 *ат*). Через 2 часа т-ру повышают до 200°. Р-ция продолжается 3 часа. Смесь фильтруют, разбавляют C_6H_6 (или $CHCl_3$), окисляют йодом и получают этиловый эфир 5-(1,2-дитиоланил-3)-пентановой к-ты. Гидролиз эфира дает *d,l*-I, т. пл. 59—60°. Вместо H_2 и S для синтеза можно применять H_2S. Аналогично получают I из NC—CH_2CO—$(CH_2)_4COOH$ и HCl.$(CH_3)_2N$—CH_2CH_2-CO—$(CH_2)_4COOH$.

М. Каплун

37133 П. **Способ получения аминосульфенгалогенидов. Фрейтаг, Лобер** (Verfahren zur Herstellung von Aminsulfenhalogeniden. Freytag Helmut, Lober Friedrich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 965968, 4.07.57

Вещества ф-лы R=N—S—X (I), где X — галоид, R — алкилен, углеродная цепь которого замыкается гетероатомами O, N или S, получают расщеплением соответствующих дисульфидов галоидами при т-ре −15 +20°. I отличаются большой реакционной способностью и применяются как промежуточные продукты для синтезов лекарственных препаратов, химикатов, для резиновой пром-сти и средств защиты растений. В суспензию 100 г ди-(1-морфолил)-дисульфида в 800 *мл* сухого CCl_4 вводят при 0—5° и при перемешивании ток Cl_2. Избыток Cl_2 удаляют в вакууме или отдувают инертным газом. Р-р обрабатывают животным углем, фильтруют и перегоняют. Получают 120 г 1-морфолилсульфенхлорида, т. кип. 64—66°/0,5 *мм*, выход 92%. Аналогично получают (даны т. кип. в °С/*мм* и выход в %): 1-пиперидилсульфенхлорид, 44—45/0,3, 85; 1-пиперидилсульфенбромид, 65—68/0,4, 90 и 1-тиоморфолилсульфенбромид, 103—105/0,45, 86,5.

М. Каплун

37134 П. **N-Галоидформамиды. Херуиц, Отен** (N-haloformamides. Hurwitz Melvin D., Auten Robert W.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2765336, 2.10.56

Соединения ф-лы R(—NXCHO)$_n$ (I), где R — алкил, циклоалкил, циклоалкилен или алкилен, содержащий 2 или 5—20 атомов C, X — галоид, n — валентность R, получают при р-циях органич. или щел. гипогалоидидов с N-замещ. формамидами (II) при 0°—100°. Исходные II получают при р-циях HCN и H_2SO_4 с олефинами и диолефинами. При галоидировании смеси различных II получают соответствующие смеси I. I применяют для произ-ва инсектицидов и для получения изоцианатов. К 101 г $(CH_3)_3CNHCHO$ прибавляют по каплям и при размешивании 119 г $(CH_3)_3COCl$ (т-ра 25—30°). Через 4 часа смесь перегоняют. Получают 104,8 г I, R = $(CH_3)_3C$—, X = Cl; т. кип. 48—52°/0,1—0,15 *мм*, выход 78%. Аналогично получены (указаны R и X в I) $CH_3C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2$—, Cl, т. кип. 89—93°/0,3 *мм*; —CH_2—CH_2—, Cl; —$(CH_2)_6$—, Cl; *n*-ментилен, Cl; CH_3—, Cl; $н$-C_4H_4—, Cl; $н$-C_4H_9—, Br; цикло-C_6H_{12}—, Cl; *трет*-додецил, Cl и *трет*-октадецил, Cl. Приведены способы с применением KOBr и NaOCl.

М. Каплун

37135 П. **Способ получения комплексных соединений алюминийуглеводородов с фторидами щелочных металлов. Циглер, Кёстер, Лемкуль** (Verfahren zur Herstellung von Komplexverbindungen aus Aluminiumkohlenwasserstoffen und Alkalifluoriden. Ziegler Karl, Köster Roland, Lehmkuhl Herbert) [Karl Ziegler]. Пат. ГДР 13383, 25.06.57

Комплексные соединения общей ф-лы $[Al(R_2R')]_x$ MeF (I) (где R — насыщ. алифатич. или ароматич. радикал, R′ — насыщ. алифатич. или ароматич. радикал или H, Me — щел. металл, $x = 1,2$) получают при взаимодействии AlR_2R' (II) с MeF. I плохо или совсем не растворимы в II и углеводородах. I более устойчивы, чем мол. соединения II с эфирами, тиоэфирами или с *трет*-аминами, которые могут служить исходными в-вами для I. I применяют в качестве катализатора полимеризации олефинов. К 1 молю $Al(C_2H_5)_3$ (III) в отсутствие воздуха при 130° и при перемешивании добавляют тонко раздробленный сухой KF и получают расплав I, который затвердевает при 45—50° и соответствует ф-ле $Al(C_2H_5)_3KF$, т. пл. 56—58°. Если к расплаву этого соединения добавлять III в токе N_2, то т-ра плавления полученных соединений повышается и достигает 120° при добавлении 1 моля III. Полученное соединение в атмосфере N_2 размельчают, экстрагируют пентаном и перекристаллизовывают из C_6H_6, получают бесцветные кристаллы $[Al(C_2H_5)_3]_2KF$, т. пл. 127—129°. Давление паров III в полученных продуктах ниже, чем в чистом III, и его можно отогнать из I только в вакууме в особых условиях. Аналогично получают $Al(C_2H_5)_3NaF$, т. пл. 64—66°. Если к избытку III при 120° добавляют NaF, фторид растворяется и тотчас образуется два слоя, нижний масляный соответствует $[Al(C_2H_5)_3]_2NaF$, по мере добавления NaF нижний слой увеличивается и смесь становится однородной при соотношении $Al(C_2H_5)_3 : NaF = 2:1$, дальнейшее добавление NaF приводит к $Al(C_2H_5)_3NaF$; $[Al(C_2H_5)_3]_2NaF$ — жидкость, очень мало растворимая в III и алифатич. углеводородах, но смешивается с ароматич. углеводородами, напр., $C_6H_5CH_3$. Аналогично получают $Al(C_3H_7)_3NaF$, т. пл. 55°, $Al(C_6H_5)_3NaF$, $[Al(C_6H_5)_3]_2NaF$. Этот метод мало пригоден для получения I, если I имеет очень высокую т-ру плавления, напр., $Al(CH_3)_3 \cdot KF$. В этом случае на шаровой мельнице в отсутствие воздуха переме-

шивают II в инертном р-рителе с MeF, таким способом получены $Al(CH_3)_3NaF$, т. пл. > 200°, и комплексные соединения, содержащие у Al вместо алкильного радикала Н. Соединения, содержащие у Al алкоксигруппы, напр., $C_2H_5OAl(C_2H_5)_2$, Cl или Br, не образуют I. К 14 *г* алюминийтриизобутилэфирата добавляют 3 *г* NaF, смесь нагревают при перемешивании до 120°, отгоняют 3,5 *г* эфира, получают $[Al(C_4H_9)_3]NaF$, т. пл. 40—50°. Л. Волкова

37136 П. Циклические эфиры борной кислоты (Cyclic esters of boric acid) [Shell Refining and Marketing Co., Ltd.]. Англ. пат. 722538, 26.01.55

Циклические эфиры борной к-ты общей ф-лы $R'O{-}B{-}O{-}C(R)_2{-}[C(R)_2]_n{-}C(R)_2{-}O$ (B и концевой O связаны в цикл) (R — H, алкил, аралкил, циклоалкил или арил; R′ — алкил, аралкил, циклоалкил или арил; *n* = 0 или 1) получают нагреванием соответствующего диола, содержащего оксигруппы у соседних (или разделенных 1 атомом С) атомов С, с алкильными, аралкильными, циклоалкильными или арильными эфирами борной к-ты. В качестве диолов применяют преимущественно алкандиолы (напр., пропандиолы, бутандиол-1,2, -1,3 или -2,3, пентандиол-1,2, -2,3 или -2,4, гександиол-1,2, -2,3, -2,4 или -3,4, гептандиол-1,2 или -3,4, октандиол-1,2 или -4,5, 2,4-диметилгександиол-2,4, 2,4-диметилпентандиол-2,4, пинакон или 2-метилпентандиол-2,4) и ароматически замещ. диолы (напр., 1-, 2-, или 3-фенилпропандиол-1,2, 1-, 2- или 4-фенилбутандиол-1,2, 1- или 3-фенилбутандиол-1,3). В качестве борных эфиров применяют преимущественно триэфиры, но возможно применение также моно- и диэфиров. В случае ди- и триэфиров борной к-ты они являются преимущественно такими производными спиртов или фенолов, которые легко могут быть удалены из реакционной смеси по мере образования, напр., простой или азеотропной перегонкой; в частности указаны триметиловый, триэтиловый, трибутиловый, трифениловый или трициклогексиловый эфиры борной к-ты. В случае необходимости применяют катализаторы этерификации, напр., H_2SO_4, *n*-толуолсульфокислоту или HCl. Р-цию можно проводить также в инертном жидком р-рителе. Другой метод получения указанных эфиров борной к-ты заключается в этерификации соответствующим спиртом или фенолом кислых эфиров борной к-ты общей ф-лы $HO{-}B{-}O{-}C(R_2){-}[C(R_2)]_n{-}C(R)_2{-}O$ (B и концевой O связаны в цикл). Эти кислые эфиры могут быть получены этерификацией борной к-той одного из вышеуказанных диолов. В качестве спиртов или фенолов можно применять алканолы (CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH, $C_5H_{11}OH$ или их гомологи), бензиловый и фенилэтиловый спирты, фенол, крезолы или ксиленолы и их гомологи. Этерификацию можно проводить кипячением смеси кислого эфира и спирта или фенола, разбавленного инертным р-рителем (напр., C_6H_6, толуолом или ксилолом), с удалением воды из реакционной массы и, в случае необходимости, в присутствии катализатора этерификации. Напр., этиловый эфир 2,4-диметилгександиол-2,4-бората получают азеотропной перегонкой смеси 2,4-диметилгександиола-4 и $B(OC_2H_5)_3$ в бензольном р-ре до окончания выделения C_2H_5OH. Аналогично получают этиловые эфиры пентандиол-2,4-бората, 2,4-диметилпентандиол-2,4-бората, этилового эфира пинаконбората и этилового эфира 2-метилпентандиол-2,4-бората из соответствующих диолов и $B(OC_2H_5)_3$. 2-метилпентандиол-2,4-борат кипятят с диизопропилкарбинолом в присутствии толуола до окончания удаления воды и получают диизопропилкарбиноловый эфир 2-метилпентандиол-2,4-бората. 2-метилпентандиол-2,4-борат получают кипячением 2-метилпентандиола-2,4 с H_3BO_3 в C_6H_6 до окончания выделения воды. Полученные циклич. эфиры борной к-ты пригодны в качестве добавок к жидкому топливу для двигателей внутреннего сгорания. См. англ. пат. 722537 (РЖХим, 1957, 102392). В. Уфимцев

37137 П. Способ получения гидроперекиси ***транс*-9-декагидронафтила. Бауэр, Зимонис** (Verfahren zur Herstellung von *trans*-9-Dekahydronaphthylhydroperoxyd. Bauer Kurt, Simonis Herbert) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 956949, 24.01.57

Гидроперекись *транс*-9-декагидронафтила (I) получают автоокислением смеси *цис*- и *транс*-декагидронафталинов (II) в присутствии соединений тяжелых металлов при 130—170°. Время окисления не должно превышать 15 мин., так как в противном случае I заметно распадается. I, а также образующиеся побочно спирты и кетоны, применяют как промежуточные продукты для многих синтезов. 21,15 *кг* II (90% *цис*-изомера), $n^{20}D$ 1,4798, окисляют воздухом (300 *л/час*) при 170° и 2,5—3 *ат* в присутствии 0,05% смешанного катализатора (олеаты Co, Mn, Zn и Ce) 10—15 мин. За это время окисляется ~ 5% II. Смесь нейтрализуют разб. щелочью и экстрагируют CH_3OH. Вытяжку фракционируют. I отделяют от неизменившегося II, а также от спиртов и кетонов перегонкой в высоком вакууме. Получают 0,59 *кг* в-ва, содержащего 80% I. I в кристаллич. состоянии (т. пл. 95—96°) получают вымораживанием р-ра его в петр. эфире. М. Каплун

37138 П. Способ получения кристаллических циклогексилперекисей.— (Verfahren zur Herstellung von kristallisierten Cyclohexylperoxyden) [Ionza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G. (Gampel)]. Швейц. пат. 313373, 31.05.56

Кристаллические перекиси (I) получают при р-циях циклогексанона (II) с водн. H_2O_2 (III) в присутствии минер. к-т. В зависимости от соотношения II и III получают I с содержанием активного O 12—18%. I применяют как отбеливающие и стерилизующие средства и для ускорения полимеризации, горения и взрывов. К смеси 80 *г* азотной к-ты (с содержанием 2 *г* HNO_3) с 50 *г* 29,5%-ной III прибавляют при перемешивании по каплям 3 *г* II. Через 5 мин. прибавляют еще некоторое кол-во II (за 30 мин. вводят 39,2 *г* II), т-ру поддерживают ~ 10—20°. Смесь размешивают еще 1 час, кристаллы отделяют, промывают водой, высушивают и получают 43,3 *г* I с т. пл. 73—74°, и с содержанием активного O 12,46% (1-оксициклогексилгидроперекись-1). Описано окисление при различных соотношениях II и III и при различных конц-иях HNO_3. В-ву с т. пл. 80—81° и с содержанием активного O 17,90% приписывается строение продукта конденсации 2 молекул II с 3 молекулами H_2O_2 с отщеплением 2 молекул воды. М. Каплун

37139 П. Способ получения фенилтрифторэтилена. Пробер (Method for preparing phenyltrifluoroethylene. Prober Maurice) [General Electric Co.]. Пат. США 2752400, 26.06.56

$C_6H_5CF{=}CF_2$ (I) получают при р-ции C_6H_6 с $CClF{=}CF_2$ (II) при 350—700°. Для ускорения р-ции применяют катализаторы (HF, BF_3, SbF_3, металлы, галогениды металлов, в-ва с развитыми поверхностями и т. д.). I полимеризуется и сополимеризуется с другими мономерами в присутствии обычных инициаторов при 20—230°. Блочный полимер размягчается при 180°, а эмульсионный при 240°. Полимеры I обладают высокой огнестойкостью. I используют для пропитки и покрытия прокладок и листовых материалов, для получения плит с высокой термостойкостью и диэлектрич. свойствами. Смесь 56 ч. C_6H_6 и 69 ч. II в течение 2 час. пропускают через трубку при 572—602°. Конденсат разбавляют эфиром, промывают разб. р-ром KOH

и водой, сушат $CaCl_2$ и перегонкой выделяют I, т. кип. 133—136° (66,2—69,1°/70,5 *мм*). Приведено еще 2 примера получения I в различных условиях (в том числе и с применением BF_3). М. Каплун

37140 П. **Получение терефталевой кислоты. Блазер, Ширп** (Herstellung von Terephthalsäure. Blaser Bruno, Schirp Hubert) [Henkel & Cie. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 954058, 13.12.56

Доп. к пат. ФРГ 936036 (РЖХим, 1957, 69846). Терефталевую к-ту получают нагреванием фталата калия под давлением CO_2 по пат. ФРГ 936036 с тем отличием, что нагревание проводят во вращающемся автоклаве, причем одновременно происходит измельчение реакционной массы. Вместо фталата К можно применять смесь фталевого ангидрида с поташом. В горизонтальный вращающийся автоклав емк. 1,4 *л*, наполненный фарфоровыми шариками, вносят 140 *г* безводн. поташа и 150 *г* фталевого ангидрида, вводят CO_2 до давл. 50 *ат* и нагревают 5 час. при 450° и давлении CO_2 ~220 *ат* при скорости вращения автоклава 45 об/мин., получают 232 *г* серого порошка. 100 *г* этого порошка растворяют в 500 *мл* воды, нагревают до кипения, фильтруют и осадок на фильтре хорошо промывают. Подкислением фильтрата разб. HCl выделяют смесь карбоновых к-т, которую несколько раз экстрагируют по 500 *мл* кипящей воды, в остатке получают 53,5 *г* терефталевой к-ты, выход 73,9%. В. Уфимцев

37141 П. **Способ усиления восстанавливающего действия алкоголятов металлов на восстанавливаемые ароматические N-содержащие соединения. Кашион** (Verfahren zur Förderung der reduzierenden Wirkung eines Metallalkoholates auf eine reduzierbare, aromatische Stickstoffverbindung. Casgion Francis William) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. ФРГ 947708, 23.08.56

Доп. к пат. ФРГ 925293 (см. РЖХим, 1957, 5770). Для усиления восстанавливающего действия алкоголятов металлов на восстанавливаемые N-содержащие ароматич. соединения, содержащие атом N непосредственно связанный с ядром, в более высокой степени окисления, чем стадия гидразосоединения, применяют сульфидированные нафтохиноны. 14 вес. ч. 70%-ного NaHS прибавляют при 25° к р-ру 20 вес. ч. 1,4-нафтохинона (I) в 400 объемн. ч. CH_3OH, т-ра сама поднимается до 40°, смесь кипятят 2 часа, охлаждают и разбавляют CH_3OH до 500 объемн. ч. К 234 объемн. ч. р-ра, полученного из 9,5 вес. ч. I, 316 объемн. ч. CH_3OH, 0,1 вес. ч. диспергатора (Na-соли алкил-бензолсульфоната, полученного из хлорированного керосина) и 0,1 вес. ч. смачивателя (Na-соли алкилсульфоната), в течение 15 мин. при < 55° прибавляют 550 ч. NaOH в чешуйках, смесь кипятят при 95° и в течение 2 час. при 95° прибавляют 838 вес. ч. $C_6H_5NO_2$ (приливание $C_6H_5NO_2$ проводят при наружном охлаждении во избежание слишком бурного течения р-ции) и кипятят еще 20 час. Избыток CH_3OH отгоняют, при этом объем смеси поддерживают практически постоянным путем прибавления 450 объемн. ч. воды, смесь разделяют путем отстаивания при ~100° на 2 слоя: верхний — масляный слой продуктов восстановления (56,7% азобензола, 41,8% гидразобензола и 1,5% анилина) и нижний, содержащий NaOH и формиат Na. Приведены еще 7 аналогичных примеров с применением в качестве усилителя восстановления сульфидированных I и 1,2-нафтохинона. В. Уфимцев

37142 П. **Способ получения толуилендиамина. Дирикс, Хольцрихтер** (Verfahren zur Herstellung von Toluylendiamin. Dierichs Helmut, Holzrichter Hermann) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951930, 8.11.56

В дополнение к пат. ФРГ 948784 (РЖХим, 1957, 42387), описывающему непрерывный процесс каталитич. гидрирования динитротолуола (I) в толуилендиамин (II) H_2 под давл. в присутствии Ni-Ренея, предлагается вместо смеси I и CH_3OH (III) вводить в р-цию смесь I, III и II, полученного в том же процессе. Это усовершенствование уменьшает износ клапанов и поршневых штоков нагнетающих насосов, происходящий за счет отложения твердых кристаллов I при работе по прежнему методу, а также дает ряд дополнительных преимуществ. Процесс проводят в аппарате высокого давления, состоящем из трех последовательно соединенных труб (диам. 350 *мм*, общая длина 6 *м*, полезная емкость 450 *л*), снабженных искусств. охлаждением, и заключительного реактора, где восстанавливаются последние следы I. Смесь 750 *кг* I, 763,6 *кг* неотфильтрованного готового продукта, содержащего катализатор и 736,4 *кг* III, к которому прибавляют 0,5—1,5 *кг* свежего катализатора, восстанавливают при 100° и 150—220 *ат*. Все три реактора можно нагружать равномерно, но целесообразно на 1-й аппарат давать большую нагрузку. H_2 пускают прямотоком, перемешивая содержимое реакторов циркуляционным насосом. В конце системы H_2 отделяют от р-ра, часть р-ра вводят обратно в системы, а остаток отфильтровывают и непрерывно освобождают от III и воды. Продукт содержит 98—99% II. I практически отсутствует. Расход катализатора < 0,3%. Н. Дабагов

37143 П. **Способ получения дитретичных диаминов. Мюллер-Тамм, Гроскинский, Фридерих** (Verfahren zur Herstellung von aromatische di-tertiären Diaminen. Müller-Tamm Heinz, Grosskinsky Otto-Alfred, Friederich Herbert) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 947707, 23.08.56

В доп. к пат. ФРГ 939630 (см. РЖХим, 1957, 78300), по которому соединения, содержащие основные группы атома N, получают нагреванием уретанов, полученных из вторичных аминов, фосгена и аминоспиртов, в качестве аминов применяют вторичные ароматич. амины, которые подвергают р-ции с 1 молем фосгена, а затем с аминоспиртами, после чего аминоуретаны или их галоидгидраты нагревают при ~180—250°. 100 ч. N,N-дифенил-(β-диэтиламиноэтил)-уретана (I), полученного р-цией дифениламина с фосгеном в ксилоле и последующей обработкой образовавшегося $(C_6H_5)_2NCOCl$ диэтиламиноэтанолом (II), нагревают с прибавлением небольшого кол-ва Cu-порошка при 180—200°, после окончания выделения CO_2 отгоняют N,N-дифенил-N′N′-диэтилэтилендиамин (III), т. кип. 170—175°/2 *мм*, выход 95%. 100 ч. уретана (из N-фенил-β-нафтиламина, фосгена и II) нагревают 2—3 часа при 250°, перегонкой выделяют N-фенил-N-(β-нафтил)-N′,N′-этилендиамин, т. кип. 210—214°/1 *мм*, выход 98%. 27 ч. хлоргидрата I (т. пл. 170—172°) нагревают в присутствии небольшого кол-ва Cu-порошка в вакууме до прекращения выделения газов и отгоняют 5,5 ч. III. В. Уфимцев

37144 П. **Получение арилалкилсульфидов. Стаккер, Бреннан** (Preparation of dibenzenoid alkyl sulfides. Stucker Joseph B., Brennan Elmer W.) [The Pure Oil Co.]. Пат США 2755305, 17.07.56

Арилалкил моно-, ди- и трисульфиды получают при р-циях арилалкилгалогенидов с моно- или полисульфидами щел. металлов в воде. Выделение и очистка сульфидов основаны на различиях в т-рах плавления и плотностях жидких сульфидов по сравнению с т-рой кипения и плотностью водн. фазы и по сравнению с плотностью исходных галогенидов. Р-р 3,4 *кг* Na_2S в 33,1 *л* воды нагревают до 99° и при перемешивании прибавляют к нему 1,36 *кг* S и затем при 75—80° в течение 2 час. 7,5 *кг* $C_6H_5CH_2Cl$. Смесь разбавляют

9 *л* воды, нагретой до 76°. Расплавленный дибензилдисульфид (12,5 *кг*) образует нижний слой смеси. Выход 86%. Степень чистоты 98%. Сульфиды применяют в качестве некорродирующих смазочных материалов. М. Каплун

37145 П. Получение 4-замещенных меркаптофенилальдегидов и кетонов. Грегори, Крейхунас (Preparation of 4-substituted mercaptophenyl aldehydes and ketones. Gregory Walter A., Kreuchunas Algird) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2761873, 4.09.56

При р-циях в-в общей ф-лы (I), где X — галоид R — H, алкил или ациламинометил, R′ — H, галоид, алкил или алкоксил, с меркаптидами щел. металлов получены соединения ф-лы I, где X — SR″ (R″ — алкил, оксиалкил, карбоксиалкил или арил). Полученные в-ва применяют как промежуточные продукты для синтеза лекарственных препаратов, напр., замещ. сульфонилфениламидопропандиолов-1,3 и для синтеза фунгицидов и бактерицидов; некоторые из этих соединений применяют как ингибиторы коррозии. Р-р CH_3SK (из 17 *г* KOH и 14 *г* CH_3SH в 250 *мл* абс. сп.) нагревают 3,5 часа с 49,8 *г* I, X — Br, R′ — H, R_1 — CH_3, отделяют KBr и получают 38 *г* *п*-$CH_3SC_6H_4COCH_3$, т. кип. 110—120°/1,3 *мм*, т. пл. 80—81° (из гексана и затем из скеллизольва Б). Приведен способ с применением *п*-хлорацетофенона. Аналогично получены (приведены в I X, R′, R, т. кип. в °C/*мм* рт. ст. и т. пл.): CH_3S, H, C_2H_5, 118—133/1,3, 58—60 (из CCl_4); $HOCH_2CH_2S$, H, CH_3, 170—181/1,2, 55—57; CH_3S, *o*-$C_6H_4CONHCH_2$, —, 165—166; CH_3S, H, H, 99—100/1,3 ($n^{24,5}D$ 1,6453, *п*-нитрофенилгидразон, т. пл. 182,5—184,5°); C_6H_5S, H, CH_3, 179—181/0,3, 65—66. М. Каплун

37146 П. Продукты конденсации нафтохинониминового ряда. Карташов, Мериан (Condensation products of the naphthoquinone imine series. Kartaschoff Valentin, Merian Ernest) [Sandoz Akt.-Ges.]. Канадск пат. 510009, 510010, 8.02.55

Пат. 510009. Нафтазарин конденсируют с равномолекулярным кол-вом не содержащего SO_3H-групп ароматич. аминоазосоединения общей ф-лы (I), где X, Y и Z — H, низшие алкилы, окси-, нитро-, алкиламино-, диалкиламино-, алкокси-, оксиалкиламино-, диоксидиалкиламино-, алкилоксиалкиламино- или кабоксигруппы в р-рителе при т-ре ⩾60°. В частности, получают продукты конденсации с общей ф-лой (II), где R — остаток азосоединения I (Z = X = Y = H, Z — *п*-этилоксиэтиламиногруппа), Y′ = NH, а X′ — H. Пат. 510010. Аналогично получают в-ва общей ф-лы II, где, по крайней мере, один X′ — Cl или Br, а остальные Z′ и X′ — H-атомы и Y′ — O или NH; R — остаток азосоединения или H. В частности, получают в-во общей ф-лы II, где Z′ — Br, X′ — H, Y′ — NH, а R — остаток азосоединения I, аналогичный вышеупомянутому. Я. Кантор

37147 П. Способ получения 1-(2-бензимидазолил)-2-(2-бензоксиазолил)-этилена. Ковачич (Process for manufacturing 1-(2-benzimidazolyl)-2-(2-benzoxazolyl) ethylene. Kovacic Peter) [du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2765303, 2.10.56

1-(2-бензимидазолил)-2-(2-бензоксазолил)-этилен (I) получают дегидрированием 1-(2-бензимидазолил)-2-(2-бензоксазолил)-этана (II) галоидирующими агентами в присутствии J. Р-ции проходят в индифферентном р-рителе при 100—190°, выделяющиеся HCl или HBr связываются гидроокисями или ацетатами щел. металлов или аминами. Сырой I очищают нагреванием при 75—135° с этилацетатом, CCl_4, $CCl_2{=}CHCl$, C_6H_6, C_6H_5Cl, 80%-ным спиртом, *o*-$Cl_2C_6H_4$ или с $C_6H_3Cl_3$ с последующим охлаждением и фильтрованием. I очищают также переосаждением из спиртово-щел. р-ров к-тами или из спиртово-кислых р-ров аммиаком. I применяют в качестве отбеливающего агента в текстильной пром-сти. I также придает сильную белую флуоресценцию хлопковому и найлоновому волокну. К р-ру 7,8 ч. II и 0,16 ч. J_2 в 36 ч. $C_6H_5NO_2$ прибавляют в течение 15 мин. 6,7 ч. SO_2Cl_2 при т-ре 140—150°. Нагревают при этой т-ре еще 10 мин. и затем 0,5 часа при 80° с р-ром 6 ч. KOH в 14,4 ч. спирта. Р-рители отгоняют с паром, остаток фильтруют, промывают и высушивают. Получают I с превосходным выходом. Без J_2 выход уменьшается втрое. Приведены еще несколько примеров дегидрирования с применением как SO_2Cl_2, так и Br_2, Cl_2, PCl_5, S_2Cl_2, SCl_2 и $SOCl_2$. М. Каплун

37148 П. Способ получения N-сульфозамещенных оксазолидинов. Рец (Verfahren zur Herstellung von am Stickstoff durch organische Sulfosäurereste substituierten Oxazolidinen. Rätz Rudi) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 961625, 11.04.57

Вещества ф-лы R—SO_2—N—CH(R″)OCH(R′)CH_2 (I) (N и CH_2 связаны в цикл), где R — алкил, арил, аралкил или циклоалкил, R′ и R″ — H или углеводородный остаток, получают с колич. выходами при р-циях в-в ф-лы R—$SO_2NHCH_2CH(OH)$—R′ (II) с альдегидами R″CHO в индифферентных безводн. р-рителях в присутствии галоидоводородов при т-рах до 100°. Р-ции идут с промежуточным образованием хлорметилового эфира, который затем циклизуется в I. В щел. р-рах I устойчивы, в кислых распадаются на II и альдегид. I применяют как промежуточные продукты для произ-ва средств борьбы с вредителями, химикатов текстильной пром-сти и фармацевтич. препаратов. I обладают также дезинфицирующими свойствами. I с длинными углеродными цепями применяют как умягчители. В суспензию 21,5 *г* N-(β-оксиэтил)-4-толуолсульфонамида и 3,3 *г* $(CH_2O)_n$ в 250 *мл* сухого C_6H_6 пропускают ток HCl-газа (перемешивание). Бензольный слой отделяют, продувают сухим воздухом, высушивают и отгоняют C_6H_6 в вакууме. Остаток через некоторое время кристаллизуется. Получают с колич. выходом I R = *п*-$CH_3C_6H_4$, R′ = H, R″ = H, т. пл. 105—106° (из воды). Аналогично получают (указаны R, R′, R″ и т. пл. в °C): *п*-ClC_6H_4, H, H, 83—84 (из воды); $C_{12}H_{25}$, H, H (полутвердая масса); $C_{12}H_{25}$, OH, H (полутвердая масса); *п*-$O_2NC_6H_4$, H, H, 110 (из воды + ацетона); *п*-$CH_3C_6H_4$, H, CH_3, 127—128 (из сп.); *п*-$CH_3C_6H_4$ CH_3, H, 78—79 (из сп.). Описано получение смеси I из смесей N-β-оксиэтилалкилбензолсульфамидов с цепями, содержащими до 13 атомов C. М. Каплун

37149 П. Получение замещенных карбонилов металлов. Ямамото, Кунисаки [Мицуи катаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5087, 14.08.54

50 ч. $(C_6H_5)_3P$, 200 ч. CH_3OH и 4,3 ч. Ni нагревали 3 часа в автоклаве под давл. CO 20 *атм* при 150°; осадок растворяли в C_6H_6, осаждали метанолом и получали 42 ч. $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(CO)_2$, т. пл. 203—207°. Аналогично получали (дана т. пл.) $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3P \cdot Ni(CO)_3$, 156—158°; $(C_6H_5)_3As \cdot Ni(CO)_3$, 105°; $[(C_6H_5)_3P]Fe(CO)_3$, 268°, $(C_6H_5)_3P \cdot Co(CO)_3$, 218—222°. Г. Рабинович

37150 П. Способ прибавления катализатора (при получении хлористого этила). Франзен (Method for the addition of catalyst. Franzen Earl P.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2742511, 17.04.56

В способе проведения р-ции HCl (газ) с олефином (C_2H_4) в жидкой среде, содержащей катализатор (К), который теряет свою активность, если приходит в соприкосновение с воздухом и другими газами до контакта с реакционной смесью (РС) (напр., $FeCl_3$), предлагается непрерывно подавать оба реагента в жидкую РС, содержащую К, непрерывно удалять из РС продукт р-ции в жидкой фазе, содержащей отработанный К, и время от времени подавать свежий К в пакетах. Последние содержат гранулированные частицы К, помещенные в защитную оболочку из материала, растворимого в РС (сополимер стирола и изобутилена). В. Шацкий

См. также: Этилен, получение 37451. Ацетилен, произ-во 37530, 37584—37589. Бутадиен, получение 36090, 36091. Бензол, гидрирование 35482, 35483. Ацетальдегид: термич. разложение 35435, ингибирование окисления 35437. Олефины, гидрохлорирование 35438. Монотерефталаты, получение 36143. Пиридиновые основания, получение 37439.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

37151. **Новые данные к изучению и технологии красителя диазочерный ВН. Рейхель, Бергер-Валентин** (Contribuţiuni noi la cunoaşterea şi tehnologia colorantului «Diazonegru BH». Reichel Iosif, Berger-Valentin Edith), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR Fil. Cluj. Ser. I., 1955, 6, № 3—4, 199—210 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследовано хроматографич., капиллярное и красильное поведение технич. красителя диазочерный ВН (I), получаемого путем асимметричного сочетания бисдиазотированного бензидина со смесью Аш- и γ-кислот в слабощел. среде. При хроматографич. исследовании 0,1%-ного р-ра технич. I, с применением для адсорбции Al_2O_3, а для проявления хроматограмм NH_4OH уд. в. 0,942, оказалось, что исследуемый продукт является смесью чистого I с симметричным красителем диаминовым синим 2В (II) (из 1 моля бензидина и 2 молей Аш-кислоты). При исследовании 0,02%-ных р-ров технич. I путем капиллярного анализа с применением фильтровальной бумаги установлено, что продукт содержит примесь 23,5% II. Присутствие в технич. I возможной примеси симметричного красителя диаминовый черный RO (III) (из 1 моля бензидина и 2 молей γ-кислоты) не было обнаружено. При изменении способа получения I оказалось, что продукт содержит, помимо чистого I, 21% II и значительную примесь III. Полученные результаты подтверждены колористич. испытаниями красителей. Вместе с тем колористич. испытания прямых окрасок и проявленных при помощи β-нафтола показали, что технич. I является более интересным красителем, чем чистый I, дающий более темные и яркие окраски. Поэтому технологич. процесс получения I не нуждается в изменениях. В. Уфимцев

37152. **Сернистые красители хинониминового типа для крашения винилона. Куроки, Катаяма, Кониси**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 615—617 (японск.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 22381.

37153. **Синтезы сернистых красителей из 1-алкил-3-окси-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов. Куроки, Катаяма, Кониси**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 6, 617—619 (японск.)

Предыдущее сообщение см. пред. реф.

37154. **Цианиновые красители. Спилиадис** (Coloranţi cianinici. Spiliadis A.), Rev. chim., 1957, 8, № 8, 516—524 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Обзор. Библ. 45 назв. К. Т.

37155. **Дихроизм красителей в вытянутых поливинилацетатных пленках. I. Дихроизм бензидиновых дисазокрасителей. Танидзаки, Андо** (Tanizaki Yoshié, Ando Noboru), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 542—546 (японск.)

37156 П. **Моноазокрасители. Хиндерман, Юнг** (Monoazo dyestuffs. Hindermann Peter, Jung Jean-Pierre) [J. R. Geigy A. G.]. Пат. США 2750377, 12.06.56

Моноазокрасители общей ф-лы (I) (R и R′ — 1-ядерный арил, причем R′ содержит азогруппу в орто-положении к образующему мостик атому S) получают сочетанием диазотированного амина общей ф-лы $R—S—R'—NH_2$ в кислой среде с 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислотой (II). I пригодны для крашения шерстяных волокон из нейтр. до кислой ванны в синевато-красные цвета. 33,55 ч. *н*-бутилового эфира 2-амино-4-хлордифенилсульфид-2′-карбоновой к-ты (III) затирают с 25 ч. 30%-ной HCl и 25 ч. воды и диазотируют 6,9 ч. $NaNO_2$, а затем приливают слабокислый р-р 23,9 ч. II в форме Na-соли в 35 ч. воды, сочетание начинают при кислой р-ции на конго и заканчивают постепенным прибавлением р-ра Na-ацетата, получают краситель III → II. Приведены примеры получения аналогичных красителей с применением в качестве диазосоставляющих следующих производных 2-аминодифенилсульфида (IV): 2′-ацетиламино-4,4′-дихлор-IV, 4-хлор-4′-метил-IV, 4,4′-дихлор-IV и 2′,4′-дихлор-IV и пример крашения шерстяной фланели красителем 2′-ацетиламино-4,4′-дихлор-IV → II (окраски обладают очень хорошими прочностями к валке, морской воде и свету). Указаны аналогичные красители, получаемые при применении в качестве диазосоставляющих: 4,5-дихлор-4′-метил-IV, 4-метилсульфон-4′-хлор-IV, 4-метилсульфон-4′-метил-IV, 4-хлор-4′-метокси-IV, 2′-хлорацетиламино-4,4′-дихлор-IV, 2′-пропиониламино-4,4′-дихлор-IV, 2′-бутириламино-4,4′-дихлор-IV, 4-хлор-IV-2′-карбоновой к-ты (V), метилового эфира V, *н*-бутилового эфира 4,4′-дихлор-IV-2′-карбоновой к-ты, 4-хлор-IV-4′-сульфокислоты (VI), 4′-метил-IV-4-сульфокислоты, 4-хлор-4′-диметилсульфамил-IV, *п*-амилфенилового эфира VI, децилового эфира VI. Конденсацией 14,45 ч. 2-хлортиофенола с 19,2 ч. 2-нитро-1,4-дихлорбензола в течение 2 час. в 100 ч. кипящего спирта получают 2-нитро-2′,4-дихлордифенилсульфид; восстановлением его Fe-стружкой в присутствии небольшого кол-ва к-ты получают 2′,4-дихлор-IV, т. пл. 85,5—86,5°. Аналогично получают 4,4′-дихлор-IV, т. пл. 69—70°, и 2′,4,4′,5′-тетрахлор-IV, т. пл. 153—154°. В. Уфимцев

37157 П. **Способ получения нерастворимых в воде моноазокрасителей. Фиккель, Рибка** (Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen. Fickel Percy H., Ribka Joachim) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 955882, 10.01.57

Нерастворимые в воде моноазокрасители (МА) получают сочетанием диазотированного 3-трифторметиланилин-6-алкилсульфона непосредственно или на волокне с 2-этиланилидом (I) или 2-этил-3-галоидани-

лидом II (II — 2,3-оксинафтойная к-та). МА легко вытравляются и обладают хорошими прочностями к мокрым обработкам и хлору. 25,3 г 3-трифторметил-анилин-6-этилсульфона (III) диазотируют и сочетают с р-ром 29,1 г I, 60 г 30%-ного р-ра NaOH и 15 г соды в 2 л воды, отфильтровывают и промывают горячей водой красновато-желтый краситель. Приведен пример крашения хлопчатобумажной ткани красителем III → 2-этил-3-хлоранилид II в легковытравляемый золотисто-желтый цвет. В. Уфимцев

37158 П. Пиридобензимидазоловые азокрасители. Раднер (Pyrido-benzimidazol azo dyes. Rudner Bernard) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2742457, 17.04.56

Пиридобензимидазоловые красители общей ф-лы (I) (R — арил) получают сочетанием диазотированных ариламинов, преимущественно в щел. до нейтр. среде с оксипиридо-[1,2-а]-бензимидазолами, получаемыми в свою очередь конденсацией гетероциклич. N-оснований, содержащих ядро 2-аминопиридина (II), с 1,4-хинонами. Красители пригодны для крашения текстильных изделий (в том числе целлюлозных волокон и найлона), а также кожи и бумаги в цвета от желтых до коричневых, синих и черных. Р-р 9,2 ч. оксипиридо-[1,2-а]-бензимидазола (III), полученного конденсацией 1,4-бензохинона (IV) с II, в 2 ч. NaOH и 200 ч. воды при 10° в течение 15 мин. приливают к 30 ч. водн. 29,1%-ной пасты 5-диазосалициловой к-ты, прибавляют соду до pH > 7, размешивают 18 час. при 20—25° и подкислением разб. HCl до pH 7,5—8 выделяют краситель 5-аминосалициловая к-та (V) → → III, шоколадно-коричневый, окрашивает шерсть, найлон и другие суперполиамидные волокна, ацетилцеллюлозные и хлопковые волокна в желтовато-коричневый цвет; получаемые окраски упрочняются последующим хромированием. 5 ч. указанного красителя и 10 ч. водн. пасты Cr-формиата (содержащей 10—13% Cr_2O_3) нагревают 5 час. в 258 ч. 5%-ной H_2SO_4 при 85—95°, получают Cr-комплекс красителя, окрашивающий шерстяные волокна в коричневый цвет и не закрашивающий ацетилцеллюлозных волокон, с исключительными прочностями к свету и мокрым обработкам. Приведены примеры получения аналогичных красителей (указано строение красителя и цвет окраски ими шерстяных или хлопковых волокон): V → метил-окси-пиридо-[1,2-а]-бензимидазол (полученный из 1,4-толухинона и II), красновато-коричневый; 6-нитро-1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота (VI) → III, красновато-коричневый; VI → метил-окси-пиридо-[1,2-а]-бензимидазол (из IV и 2-амино-4-метилпиридина), красновато-коричневый; III ← дианизидин → III, синевато-черный; крезидин → III, желто-коричневый. Указаны другие *п*-хиноны и производные II, пригодные для получения оксипиридо-[1,2-а]-бензимидазолов, применяемых для получения I. В. Уфимцев

37159 П. Способ получения солей дисазокрасителей. Бреннейзен, Хусс, Зиберт (Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffsalzen. Brenneisen Erich, Huss Richard, Siebert Arthur) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 955082, 27.12.56

Соли дисазокрасителей (СА) получают сочетанием диазотированного 4-аминоазобензола (I), который может содержать в бензольных ядрах метильную или карбоксильную группу в кол-ве ⩽1 заместителя в каждом ядре, с 1-фенил-5-пиразолон-3-карбоновой к-той (II), фенильный остаток которой может содержать сульфогруппу, после чего полученные дисазокрасители подвергают р-ции с органич. основаниями. СА растворимы в органич. р-рителях и пригодны для окраски нитроцеллюлозных лаков в светопрочные желтые до оранжевого цвета. 19,7 вес. ч. I размешивают с 63 объемн. ч. 5 н. HCl и 200 ч. воды и при 3—5° с прибавлением льда диазотируют 20 объемн. ч. 5 н. $NaNO_2$ и размешивают 1—2 часа; осветленный диазораствор при 0—5° приливают к р-ру 29,2 вес. ч. 1-(2′-сульфофенил)-5-пиразолон-3-карбоновой к-ты (III) и 25 вес. ч. кальцинированной соды в 200 ч. воды, размешивают 3—5 час. и отфильтровывают краситель, который при 50—60° растворяют в смеси ~ 1000 ч. воды и 100 объемн. ч. 2 н. H_2SO_4; в осветленный р-р красителя при < 40° и размешивании приливают 440 объемн. ч. 0,5 н. сульфата IV (IV — дициклогексиламин), размешивают 6—8 час. и отфильтровывают соль I → III с IV, окрашивающую органич. р-рители и лаки в светопрочный желтовато-оранжевый цвет. Приведены примеры получения аналогичных СА (указаны состав красителя, алкиламин и цвет окраски р-рителя): I → 1-(4′-сульфофенил)-5-пиразолон-3-карбоновая к-та, IV, оранжевый; 4-амино-3,2′-диметилазобензол → III, IV, оранжевый; 4-аминоазобензол-4′-карбоновая к-та → III, IV, оранжевый; I → II, дифенилгуанидин, оранжевый. В. Уфимцев

37160 П. Способ получения дисазокрасителей. Экснер (Verfahren zur Herstellung von Disazofarbstoffen. Exner Herbert-Joachim) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951948, 8.11.56

Дисазокрасители (ДА) получают бисдиазотированием диамина общей ф-лы (I) (X есть —NHCONH— или —NHCO— остаток; Y — группа, способная к комплексообразованию) и последующим сочетанием с 1 молем 2-тиокарбалкоксиамино-5-нафтол-7-сульфокислоты, которая может содержать заместитель в алкиле тиокарбалкоксигруппы, и 1 молем такой же азосоставляющей или 1 молем 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислоты, ее производного или замещенного. ДА окрашивают волокна хлопка (ХВ) и регенерированной целлюлозы в синие до сине-фиолетовых цвета, приобретающие при обработке металлоотдающими (напр., Cu-отдающими) реагентами хорошие прочности к мокрым обработкам, свету и оживке и вместе с тем хорошо вытравляющиеся. 25 ч. 4,4′-диаминодифенил-3,3′-*бис*-(оксиуксусной к-ты) (II) диазотируют 10 ч. $NaNO_2$ при 0°, бисдиазораствор нейтрализуют и приливают к водн. р-ру 54 ч. 2-тиокарбометоксиамино-5-нафтол-7-сульфокислоты и 12 ч. $NaHCO_3$, 15—30 мин. нагревают при 70—80°, для облегчения фильтрования перемешивают еще 30—60 мин. при 80° и отфильтровывают горячим 65 ч. красителя, окрашивающего ХВ с обработкой Cu-отдающими реагентами в темно-синий цвет. Приведены примеры получения аналогичных красителей (указаны диазо- и азосоставляющие и цвет окраски ХВ с обработкой Cu-отдающими реагентами): II, 2-тиокарбо-(β-этоксиэтокси)-амино-5-нафтол-7-сульфокислота, темно-синий; 4,4′-диамино-3,3′-диметоксидифенил, 2-тиокарбо-(β-метоксиэтокси)-амино-5-нафтол-7-сульфокислота, красноватый темно-синий; 4,4′-диаминодифенил-3,3′-дикарбоновая к-та, 2-тиокарбоизобутоксиамино-5-нафтол-7-сульфокислота (III), фиолетовый; II, 2-(*п*-метоксифениламино)-5-нафтол-7-сульфокисло а и 2-тиокарбэтоксиамино-5-нафтол-7-сульфокислота, синий; II, 1-хлор-2-амино-5-нафтол-7-сульфокислота и III, темно-синий. В. Уфимцев

37161 П. Способ получения металлсодержащих азокрасителей. Эсбах, Липпольд (Verfahren zur Herstellung metallhaltiger Azofarbstoffe. Essbach

Günther, Lippold Kurt) [VEB Farbenfabriken Wolfen]. Пат. ГДР 12844, 4.03.57; 12865, 5.03.57

Металлсодержащие азокрасители (МА) получают нагреванием смеси двух различных, не содержащих сульфогрупп, азокрасителей в присутствии Cr-комплексного соединения соли салициловой к-ты с щел. металлом в щел. р-ре. МА окрашивают животные и полиамидные волокна из нейтр. ванны и дают окраски, обладающие очень хорошими прочностями к свету, воде, поту и стирке. 17 ч. моноазокрасителя 5-нитро-2-аминофенол (I) → 1-фенил-3-метилпиразолон-5 (II) и 16 ч. моноазокрасителя антраниловая к-та (III) → II с 20 ч. конц. р-ра NH_3 в 1000 ч. воды нагревают до 80°, прибавляют 600 ч. р-ра Na-дисалицилатхромиата (содержащего 8 ч. Cr_2O_3) и кипятят 24 часа, высаливают 50 ч. NaCl и отфильтровывают МА, окрашивающий в красный цвет. Аналогично получают МК из смеси 17 ч. 4-нитро-2-аминофенол → II и 16 ч. III → II (оранжевый), и смеси 16 ч. III → II и 15,5 ч. I → β-нафтол (оливково-зеленый) (пат. 12844). МА получают обработкой моноазокрасителя 4,6-динитро-2-аминофенол (IV) → *п*-ацетаминофенол (V) в щел. р-ре Cr- или Co-отдающими реагентами в таком кол-ве, чтобы на 1 атом металла приходилось 2 моля красителя. 33,7 ч. красителя (полученного из 19,9 ч. IV и 15,1 ч. V) суспендируют в 600 ч. воды и 20 ч. конц. р-ра NH_3 и при перемешивании нагревают до 80°, прибавляют 100 ч. нейтр. р-ра дисалицилатхромиата (содержащего 7,6 ч. Cr_2O_3) и нагревают 6—8 час. при 95—100°, высаливают 50 ч. NaCl и при 70° отфильтровывают МК (оливково-зеленый). 33,7 ч. IV → V суспендируют в 1500 ч. воды и при перемешивании нагревают до 75°, прибавляют 20 ч. р-ра NaOH 36° Bé и р-ра $CoSO_4$ в таком кол-ве, чтобы 1 атом Co приходился на 2 ч. красителя, нагревают 30 мин. при 75°, нейтрализуют 70 ч. HCl (к-ты) и высаливают 250 ч. NaCl МК (коричневый) (пат. 12865). В. Уфимцев

37162 П. Способ получения *о,о'*-диоксиазокрасителей и их металлических комплексных соединений. Эндерс (Verfahren zur Herstellung von *o,o'*-Dioxyazofarbstoffen und deren Metallkomplexverbindungen. Enders Edgar) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 952200, 15.11.56

о,о'-Диоксиазокрасители (ДА) и их металлич. комплексы получают диазотированием *о*-аминофенола, содержащего сульфамидные или алкилсульфоновые группы, и последующим сочетанием с индандионом-1,3 (I) или его замещ. в положении 2 производными, с отщеплением находящегося в положении 2 заместителя и, в случае необходимости, обработкой ДА металлотдающими реагентами. ДА при крашении с обработкой Cr-отдающими реагентами окрашивают шерстяные (ШВ), шелковые, полиамидные и подобные волокна в коричневые цвета с хорошими прочностями к мокрым обработкам и свету, а в форме своих металлич. (напр., Co или Cr) комплексов — из нейтр. или слабокислой ванны в красные до коричневых цвета, обладающие хорошими прочностями. Р-р 21,6 вес. ч. 2-аминофенол-4-сульфодиметиламида (II) в 250 ч. воды и 21 объемн. ч. конц. HCl при 0—5° в течение 1 часа диазотируют р-ром 7,5 вес. ч. $NaNO_2$ в 20 ч. воды, прибавляют небольшое кол-во H_2NSO_3H и приливают к суспензии 14 вес. ч. I в 100 ч. воды, а затем к смеси приливают при 5—10° конц. NH_4OH до остающейся щел. р-ции; по окончании сочетания нагревают до 60—70°, прибавлением к-ты выделяют и отфильтровывают краситель II → I. Пасту красителя растворяют с прибавлением р-ра NaOH в 800 ч. воды и при 90—95° размешивают с аммиачным р-ром 13 вес. ч. кристаллич. $CoCl_2$ до окончания комплексообразования, высаливают NaCl и отфильтровывают Co-комплекс II → I, окрашивающий ШВ из нейтр. бани в красно-коричневый цвет (КК); Cr-комплекс — красноватый темно-коричневый цвет. Приведены примеры получения аналогичных комплексов ДА (указаны диазо- и азосоставляющие ДА, комплексообразующий металл и цвет окраски ШВ комплексом ДА): 2-аминофенол-4-сульфометиламид, индандион-1,3-карбоновая-2 к-та, Co, КК, Cr, красноватый темно-коричневый; 2-аминофенол-4-метилсульфон, I, Co, КК; 2-аминофенол-5-сульфодиметиламид, I, Co, синевато-красный, Cr, темно-коричневый. Указаны также Cr-комплекс 4-хлор-2-аминофенол-5-сульфамид (III) → I, фиолетово-коричневый, и Co-комплексы из I и следующих диазосоставляющих, окрашивающие КК: III, 4-метил-2-аминофенол-5-сульфамида, *о*-анизидида, *о*-хлоранилида и *о*-метиланилида 2-аминофенол-4-сульфокислоты и 2-аминофенол-5-сульфанилида. В. Уфимцев

37163 П. Способ получения медьсодержащих трисазокрасителей. Таубе, Фрейтаг (Verfahren zur Herstellung kupferhaltiger Trisazofarbstoffe. Taube Carl, Freytag Karl-Heinz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 955715, 10.01.57

Cu-содержащие трисазокрасители получают обработкой трисазокрасителей общей ф-лы B ← A → C → D (A — остаток бисдиазосоединения; B — остаток *о*-оксиарилкарбоновой к-ты; C — остаток амина нафталинового ряда, сочетающегося в пара-положение и содержащего в орто-положении к азогруппе алкоксигруппу, или его сульфокислоты; D — остаток 1-амино-8-нафтолсульфокислоты) Cu-отдающими реагентами, после чего полученные труднорастворимые или нерастворимые Cu-комплексные соединения обрабатывают в кислой среде комплексообразующими алифатич. аминами или аминокарбоновыми к-тами. Получаемые красители окрашивают в зеленый до оливково-зеленого цвета и при крашении могут быть дополнительно обработаны на волокне Cu-отдающими реагентами; окраски их обладают хорошей светопрочностью. Р-р 11,3 ч. 4,4'-диаминобензанилида в 480 ч. воды и 31 ч. HCl (к-ты) при 0° бисдиазотируют 6,9 ч. $NaNO_2$ в 35 ч. воды, прибавлением 27 *г* Na-ацетата удаляют минер. к-ту, диазораствор приливают к р-ру 8 ч. Na-соли салициловой к-ты (I) в 50 ч. воды, а затем постепенно приливают 48 ч. 20%-ного р-ра NaOH для окончания сочетания. К смеси прибавляют р-р 15 ч. Na-соли 1-амино-2-этоксинафталин-6-сульфокислоты (II) в 170 ч. воды, размешивают 18 час. и подкислением до уксуснокислой р-ции выделяют аминодисазосоединение. Пасту аминодисазосоединения растворяют с прибавлением р-ра NaOH в 1000 ч. воды, прибавляют 3,5 ч. $NaNO_2$ и смешивают с 60 ч. HCl (к-ты), отфильтровывают диазодисазосоединение и прибавляют при 0° при размешивании к суспензии 21 ч. Na-соли 1-ацетиламино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты и 10 ч. $NaHCO_3$ в 250 ч. пиридина и 18 ч. воды и отфильтровывают трисазокраситель. Пасту трисазокрасителя растворяют в 150 ч. воды, прибавляют р-р 12,5 ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и нагревают 6 час. при 110—125°, прибавляют 10 ч. лед. CH_3COOH, нагревают до 80° и отфильтровывают Cu-комплекс. Последний размешивают в 750 ч. воды, смешивают с уксуснокислым р-ром 18 ч. Na-соли этилен-бис-(иминодиуксусной к-ты), нагревают при 80° до полного растворения и выделяют краситель, окрашивающий волокна хлопка и регенерированной целлюлозы с последующей обработкой Cu-отдающими реагентами в светопрочный оливковый цвет. Приведены примеры получения аналогичного красителя состава I ← 4,4'-диаминодифенил → II → 1-амино-8-нафтол-2,4-дисульфокислота (оливковый) и обработки его Cu-отдающими реагентами. В. Уфимцев

37164 П. Способ получения красителей. Фишер (Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen. Fi-

scher Hellmuth) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 955178, 27.12.56

Красители, построенные по типу ф-лы (I) (R — остаток замещ. или незамещ. тиазола) получают нагреванием ароматич. *о*-динитрилов с аминотиазолами. Р-цию можно проводить в присутствии безводн. ацетата щел. металла, избытка соответствующего тиазола или органич. р-рителя. I являются прочными интенсивными красными пигментами; их красящая сила значительно усиливается при размоле в присутствии вспомогательных размалывающих материалов, напр. NaCl. 28 ч. *о*-фталодинитрила (II), 36 ч. 2-амино-6-метоксибензтиазола (III) и 100 ч. безводн. Na-ацетата нагревают при размешивании 2 часа при 155—160°, по охлаждении обрабатывают ацетоном, в остатке получают 36 ч. желтовато-красного пигмента. 28 ч. II и 72 ч. III в 580 ч. $C_6H_3Cl_3$ нагревают 2 часа при 180—190° и выделяют 60 ч. того же пигмента. Приведены примеры получения следующих пигментов (указаны кол-ва исходных в-в, условия р-ции, выход и цвет пигмента): из 10 ч. 3,4-дициандифенила, 13 ч. III и 180 ч. $C_6H_3Cl_3$, кипячение 3 часа, 13 ч. коричнево-красный; 21 ч. II, 49 ч. 2-(4′-аминофенил)-6-метилбензтиазол-5(7)-сульфокислота, 4 часа, ~ 240°, 39 ч., желто-коричневый; 14 ч. II, 20 ч. 2-амино-6-метилбензтиазола, 200 ч. $C_6H_3Cl_3$, кипячение 4 часа, 20 ч., ярко-красный (при растирании с ZnO и льняным маслом); 14 ч. II, 15 ч. 2-аминотиазола и 200 ч. $C_6H_3Cl_3$, кипячение 3 часа, 10 ч. + 11 ч. (при упаривании маточного фильтрата), желто-коричневый.

В. Уфимцев

37165 П. Способ получения растворимых в воде сернистых красителей. Рат, Вагнер (Verfahren zur Herstellung waserlöslicher Schwefelfarbstoffe. Rath Hermann, Wagner Werner). Пат. ФРГ 958585, 21.02.57

Для получения растворимых в воде сернистых красителей (РК) обработкой восстановителем переводят нерастворимые в воде сернистые красители (НК) в растворимую в воде форму, а затем конденсируют с в-вами, содержащими ⩾1 гидрофильную группу и реакционный заместитель. РК окрашивают шерстяные, полиамидные и аналогичные волокна из кислой ванны без прибавления восстановителей. 10 *г* хинониминового НК [полученного полисульфидной обработкой индофенола из дифениламин-4-сульфокислоты с нитрозофенолом, 1-фениламино-4-(*п*-оксифениламино)-нафталин-8-сульфокислоты или оксазина из *м*-нитрофенола с хлоранилом] растворяют в 150 *мл* воды при кипении с добавлением 8—9 *г* Na_2S, прибавляют при 90—95° к р-ру 25 *мл* этиленхлоргидрина, после короткого кипячения подкисляют CH_3COOH, отфильтровывают НК и выделяют РК прибавлением органич. р-рителя или упариванием в вакууме. НК (полученный запеканием с сернистыми щелочами *м*-толуилендиамина (I) или смеси I, *п*-нитроанилина и *п*-фенилендиамина или 3,6-диамино-2,7-диметилгидроакридина) растворяют в воде с добавлением Na_2S, прибавляют избыток Na-соли 3-хлор-1-сульфопропанола-2 или Na-соли хлорэтансульфокислоты и после короткого кипячения аналогично выделяют РК.

В. Уфимцев

37166 П. Способ получения кубового красителя. Цервек, Хейнрих (Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffes. Zerweck Werner, Heinrich Ernst) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 955083, 27.12.56

Кубовый краситель (КК), пригодный для крашения и печати в золотисто-желтый цвет, обладающий очень хорошими прочностями и мало корродирующий хлопковые волокна, получают конденсацией флуоренон-2-карбоновой к-ты (I) или ее функциональных производных с 1-амино-5-бензоиламиноантрахиноном (II). Смесь 350 ч. *о*-дихлорбензола (III), 24 ч. $SOCl_2$ и 16,8 ч. I нагревают 4 часа при 160°, избыток $SOCl_2$ отгоняют в вакууме, прибавляют 17 ч. II и нагревают 12 час. при 160°, по охлаждении отфильтровывают КК и промывают III и CH_3OH. В суспензию 12 ч. 1,5-диаминоантрахинона в 250 ч. III в течение 2 час. при 160° приливают р-р 7,8 ч. C_6H_5COCl в 100 ч. III и размешивают 4 часа при 160°; прибавляют 15,8 ч. хлорангидрида I, нагревают 12 час. при 160° и по охлаждении выделяют КК.

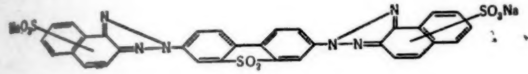
В. Уфимцев

37167 П. Способ получения синих кубовых красителей. Эккерт, Даунер (Verfahren zur Herstellung von blauen Küpenfarbstoffen. Eckert Wilhelm, Dauner Walter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 956262, 17.01.57

Синие кубовые красители (КК) получают обработкой N-(Bz 1-бензантронил)-7,8-бензпиразолантрона-1,9 (I) или N-(-Bz 1-бензантронил)-5,6-бензпиразолантрона-1,9 (II) или смеси I и II щел. конденсирующими средствами, а также последующим галоидированием полученных красителей. Синие КК обладают очень хорошими прочностями, в частности, к действию капель воды, органич. р-рителей (трихлорэтилен) и Cl_2 при кипячении в содовой среде. КК могут быть превращены с очень хорошими выходами в сернокислые эфиры их лейкосоединений. 48 вес. ч. смеси 5,6- и 7,8-бензпиразолантрона-1,9, 56 вес. ч. Bz1-бромбензантрона, 28 вес. ч. поташа и 1 вес. ч. $CuCO_3$ кипятят 7 час. в 1000 объемн. ч. $C_6H_5NO_2$ (III), по охлаждении осадок отфильтровывают, промывают III и CH_3OH и кипятят с разб. HCl, получают желто-коричневую смесь I и II. 18 вес. ч. смеси I и II и 180 вес. ч. порошка KOH в 180 ч. спирта нагревают 6 час. при 90—100°, выливают в 1400 объемн. ч. воды и продувают через суспензию воздух до полного осаждения КК, отфильтровывают и промывают КК (IV), окрашивающий из синего куба в зеленовато-синий цвет (в дальнейшем при указании красителя приведен цвета куба и окраски хлопковых волокон). Через кипящий р-р 2,1 вес. ч. IV и 0,02 вес. ч. J_2 в 100 объемн. ч. $C_6H_3Cl_3$ длительное время пропускают Cl_2, по охлаждении отфильтровывают и промывают CH_3OH и водой КК (синий, синий). Смесь 3 вес. ч. IV, 60 вес. ч. III, 0,3 вес. ч. J_2 и 6 вес. ч. SO_2Cl_2 нагревают 4 часа при 100°, затем 10 мин. при 160—170°, охлаждают, промывают III, CH_3OH и водой, получают КК (синий, синий). Р-р 3 вес. ч. IV в 150 объемн. ч. конц. H_2SO_4 выливают в смесь 100 объемн. ч. конц. HCl и 250 объемн. ч. воды, нагревают до 80° и при хорошем размешивании по каплям приливают р-р 3 вес. ч. $KClO_3$ в 60 объемн. ч. воды, размешивают 30 мин. и горячим отфильтровывают КК (синий, синий). 5 вес. ч. IV и 0,2 вес. ч. дибутилнафталинсульфоната Na в 50 объемн. ч. воды размалывают 6 час. в шаровой мельнице, прибавляют 5 вес. ч. KBr и 3,5 вес. ч. Br_2, размалывают 16 час., получают тонкодисперсный КК (синий, зеленовато-синий). Смесь 4 вес. ч. IV, 80 вес. ч. III, 0,4 вес. ч. J_2 и 0,4 вес. ч. Fe-порошка при 160—170° бромируют 4 часа 8 вес. ч. Br_2, по охлаждении отфильтровывают, промывают CH_3OH и кипятят с разб. HCl КК (синий, зеленовато-синий). Смесь 2,5 вес. ч. IV, 50 объемн. ч. III и 1,4 вес. ч. J_2 нагревают 3 часа при 160—170°, отфильтровывают и промывают III и CH_3OH КК (синий, интенсивный зелено-синий).

В. Уфимцев

37168 П. **Флуоресцирующие отбеливающие реагенты. Вильямс, Фрейермут** (Fluorescent whitening agents. Williams William Wilson, Freyermuth Harlan Benjamin) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2733165, 31.01.56
Оптически отбеливающие в-ва общей ф-лы (I) получают диазотированием бензидинсульфона (II), последующим сочетанием с 2-нафтиламинсульфокислотой и окислением с образованием триазолового кольца.



ца. I пригодны для отбеливания различных материалов, напр. текстильных изделий, бумаги и т. п., для применения в мылах и моющих средствах. 6,2 ч. II, 125 ч. воды и 38 ч. конц. HCl нагревают 15 мин. при 90° для перевода в хлоргидрат, охлаждают до 5—10° и бисдиазотируют р-ром 3,5 ч. $NaNO_2$ в 25 ч. воды. По окончании р-ции избыток HNO_2 разрушают прибавлением небольшого кол-ва 10%-ного р-ра NH_2SO_3H и бисдиазораствор приливают при 5—10° к р-ру 13,8 ч. 2-нафтиламин-5-сульфокислоты (III) в 160 ч. 20%-ного р-ра соды и размешивают 5—6 час., высаливают 60 ч. NaCl и нагревают 2 часа при 90—95°, охлаждают до 20° и отфильтровывают дисазокраситель. Пасту красителя суспендируют в 200 ч. воды, прибавляют 41 ч. конц. р-ра NH_4OH, р-р 21 ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 30 ч. воды, нагревают 8 час. при 90—95° с постепенным прибавлением 50 ч. конц. NH_4OH. После изменения окраски массы из пурпурной в коричневую прибавляют 10% NaCl (по объему массы) и конц. NH_4OH до pH 11, охлаждают до 20° и отфильтровывают I, содержащий сульфогруппы в положениях 5 нафталиновых ядер. Аналогичные I получают при применении, вместо III, 1-нафтиламин-4- или 2-нафтиламин-8-сульфокислот. Приведен пример отбеливания хлопчатобумажного материала при помощи I. В. Уфимцев

См. также: Аминоазокрасители, физ. св-ва 35125. Мероцианиновые красители, дипольные моменты 35168. Сенсибилизирующие красители, структура 35511. Моноазокрасители ряда 1,2-диметилбензилимидазол 36243. Мероцианины, получение 37384. Азиновые, с туберкулостатич. активностью 13674Бх

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

37169. **Медицина и химическая промышленность. Вильямс** (A medicina e a industria quimica. Williams T. I.), Engenharia e quím., 1957, 9, № 5, 9—15, 20 (порт.)
Обзор развития произ-ва и применения лекарств. в-в. М. С.

37170. **Предложения к новому изданию Германской Фармакопеи. Хорш** (Vorschläge für das neue DAB. Horsch W.), Pharmac. Zentralhalle, 1957, 96, № 6, 274—275 (нем.)
Обсуждается предложенный ранее (РЖХим, 1958, 15510) упрощенный способ приготовления спирта различной крепости для аптечной практики. А. Травин

37171. **Названия, утвержденные Скандинавским советом по фармакопее (NFN)—.** (Names approved by the Scandinavian Pharmacopoeia Council (NFN names).—), Acta pharmacol. et toxicol., 1957, 13, № 4, 372—380 (англ.)
Скандинавский совет по фармакопее (Ф) (NFN) утвердил новые названия медикаментов. Эти названия должны быть использованы в разрабатывающейся Скандинавской Ф, в национальных Ф Скандинавии или в официальных рецептах. А. Вавилова

37172. **О теоретических и практических проблемах сушки замораживанием. Хёйланн** (En kort innføring i teoretiske og praktiske problemer i forbindelse med frysetøking. Høyland Torfinn), Medd. Norsk farmac. selskap, 1957, 19, № 1, 1—14 (норв.)

37173. **Некоторые проблемы получения лекарственных средств в твердом виде. Финхольт** (Noen holdbarhetsproblemer i apotek. Finholt Per), Arch. pharmaci og chemi, 1956, 63, № 2, 37—46 (норв.)

37174. **Вопросы использования и развития отечественных ресурсов лекарственного сырья. Сим Хак-тин,** Чосон ыхак, 1955, № 9, 16—18 (кор.)

37175. **О перспективах производства синтетических лекарственных веществ. Ю Кын-мон,** Чосон ыхак, 1955, № 9, 13—15 (кор.)

37176. **Рентгеноконтрастные средства. Дорн** (Röntgenkontrastmittel. Dorn H.), Pharmazie, 1957 12, № 6, 315—322 (нем.)
Изложены физич. основы рентгенодиагностики и приведен обзор химич. строения, растворимости, токсичности и области применения современных рентгеноконтрастных препаратов (уроселектана, диодона, урокона, урогафина, билитраста, билиселектана, монофена, теридакса, телепака, билиграфина, везипака и пантопака). А. Травин

37177. **Тетрацемин. Применение в фармации. Клевстранн** (Tetracemin. Anvendelse i farmasien. Klevstrand Rolf), Norges apotekerforen. tidsskr., 1957, 65, № 4, 61—67; № 5, 91—98 (норв.)
О применении в фармации Na-соли этилендиаминтетрауксусной к-ты. А. В.

37178. **О применении силикона. Попа, Лейба** (Despre siliconare. Popa I., Leiba H.), Farmacia (Romîn.), 1957, 5, № 2, 136—142 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)
Описан метод нанесения тонкого слоя силикона (I) на стеклянные и металлич. предметы. Материал, покрытый I, обладает свойствами обычно применяемых в этих целях силиконов (не впитывает воду, не свертывает кровь, не дает пены). По этому методу получена покрытая I лабор. посуда, ампулы для пенициллина и других антибиотиков, посуда для медикаментов, иглы для вен, поршни для шприцев и т. д. А. Вавилова

37179. **Механизация выгрузки осадков из друк-фильтров. Кульбах В. О., Родов Б. Я.,** Материалы по обмену передов. опытом и научн. достиж. в хим.-фармацевт. пром-сти, 1957, № 1/11, 83—84
Проведена модернизация друк-фильтров (ДФ), состоящая в установке в ДФ лопастной мешалки (наклон лопастей 30°) для взмучивания осадка и проведении патрубков для воды непосредственно над приподнятым ложным дном. Механизированная выгрузка осадка сократила цикл фильтрации с 3 час. 30 мин. до 2 час. 40 мин., а затрату ручного труда на выгрузку осадка и уплотнение фильтра на 24%. А. Вавилова

37180. **Новые контрастные вещества, производные бензойной кислоты. Йодорен. Половрэджану, Истрик, Гергинов** (Produse noi de contrast, derivați ai acidului benzoic (iodorenul). Polovrăgeanu I., Istric E., Gherghinov Ruja),

Farmacia (Romîn.), 1957, 5, № 4, 375—380 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Описан синтез нового контрастного в-ва — йодорена (3-ацетиламино-2,4,6-трийодобензойная к-та). Йодорен обладает небольшой токсичностью, высоким содержанием йода и выраженной способностью к затемнению; применяется при рентгеновском диагнозе. А. Вавилова

37181. Побочные продукты синтеза *п*-аминосалициловой кислоты. Часть II. Выделение 2-амино-6-оксибензойной и 2-амино-4-оксибензойной кислот. Секи (Seke Shigeo), Кагаку кэн кюдзё хококу, Repts. Scient. Res. Inst., 1954, 30, № 2, 149—154 (японск.)

При получении *п*-аминосалициловой к-ты карбоксилированием *п*-аминофенола образуется в качестве продукта дальнейшего замещения небольшое кол-во 4-амино-6-оксиизофталевой к-ты. Путем хроматографии обнаружены в качестве побочных продуктов, а затем выделены из реакционной массы 2-амино-4-окси- и 2-амино-6-оксибензойные к-ты, которые идентифицированы по физ. свойствам и спектрам поглощения в УФ-области, а также в форме своих производных. С. Петрова

37182. Усовершенствование производства норсульфазола на химфармзаводе «Красная Звезда». Бурич П. Т., Материалы по обмену передов. опытом и научн. достиж. в хим.-фармацевт. пром-сти, 1957, № 1/11, 45—48

Усовершенствовано произ-во норсульфазола (I): 1) внедрен новый метод получения хлорацетальдегида окислением хлорвинила хлором, преимущество которого заключается в снижении себестоимости I на 3670 руб. за 1 *т*, замене импортного паральдегида на отечественное более дешевое сырье и улучшении условий труда; 2) улучшен расходный коэф. *п*-фенилуретилансульфохлорида; 3) NH_4-соль карбометоксисульфаниламинотиазола омыляют NaOH в присутствии аммиачной воды, одновременно регенерируя NH_3. Из Na-соли по известной схеме получают I — основание. По новой технологии выход I увеличен на 3,5%. А. Вавилова

37183. К вопросу о выделении фармакопейного норсульфазола серной кислотой. Савин Б. М., Уманский Д. М., Материалы по обмену передов. опытом и научн. достиж. в хим.-фармацевт. пром-сти, 1957, № 1/11, 67—68

Лабораторными и заводскими опытами замены CH_3COOH (I) на H_2SO_4 (II) в произ-ве норсульфазола (III) установлено: применение II (конц-ия 30%) вместо I не влияет на выход III; кол-ва употребляемой I и II примерно одинаковы; т-ра плавления III, полученного со II, $\geqslant$т-ры плавления III, полученного с I. А. Вавилова

37184. Новый метод получения *п*-нитроацетофенона. Кокарева В. Н., Нежута Е. И., Савицкий А. В., Материалы по обмену передов. опытом и научн. достиж. в хим.-фармацевт. пром-сти, 1957, № 1/11, 69—70

Предложен новый метод получения *п*-нитроацетофенона (I) из ацетофенона (II): 1) гидрирование II (катализатор скелетный Ni, т-ра 50°), выход фенилметилкарбинола (III) 95—97% теоретич.; 2) нитрование III (—5°, HNO_3 без HNO_2 и окислов азота), выход нитрата *п*-нитрофенилметилкарбинола (IV) 60% теоретич.; омыление нитрата IV и окисление хромпиком полученного IV в I (выход 35%, считая на II). А. Вавилова

37185. Ацетилирование парафенетидина при производстве фенацетина. Сукневич И. Ф., Шниткина Ф. М., Сб. научн. тр. Ленингр. хим.-фармацевтич. ин-т, 1957, 2, 99—104

При азеотропич. ацетилировании парафенетидина (I) 80%- и 96,6%-ной CH_3COOH (II) с бутилацетатом (III) в качестве азеотропич. компонента расходный коэф. по II снижается с 0,59 до 0,438. Охарактеризована экстракционная способность этилацетата, III и ксилола по отношению к II из 5%-, 10%- и 15%-ных водн. р-ров и определена растворимость фенацетина (V) в этих в-вах. Изучено получение V ацетилированием I путем порционного добавления II и периодич. отгонкой слабой II. А. Вавилова

37186. Получение хлорацетальдегида и 2-аминотиазола. Поляков В. П., Материалы по обмену передов. опытом и научн. достиж. в хим.-фармацевт. пром-сти, 1957, № 1/11, 60—62

Хлорацетальдегид (I) получают взаимодействием хлористого винила (II) с хлором в водн. среде. Р-цию проводят в аппарате колонного типа, в отсутствие света, при возможно полном распылении поступающих в колонку газов; на 1 моль Cl_2 берут 1,142 моля II. Пропускание газов прекращают по достижении в реакционной массе 6% I. При пропускании газа со скоростью 100 *г/мин* длительность процесса 11 час. (т-ра возрастает с 10 до 50°). Выход I по хлору 82%, по II 72% (теоретич.). Получение аминотиазола (III): 6%-ный р-р I перегоняют острым паром до конц-ии I 24—27%. Дистиллят поступает на конденсацию с тиомочевиной (IV) (на 1 моль IV берут 1,1 моля I и 0,18 моля HCl). Выход III 98,6% на 100% IV. Далее получают кристаллич. III упариванием реакционной массы нейтр-цией 40%-ным водн. р-ром NaOH до pH 8,5, фильтрацией на нутчфильтре. А. Вавилова

37187. Синтез некоторых четвертичных солей грамина. Дубравкова, Ежо, Шефчович, Вотицкий (Syntéza niektorých kvartérnych solí gramínu. Dúbravková L., Ježo I., Šefčovič P., Votický Z.), Chem. zvesti, 1957, 11, № 1, 57—59 (словацк.; рез. русск., нем.)

Дан обзор способов приготовления граминметойодида (I) и предложен новый метод приготовления I и граминметосульфата, дающий хорошие выходы чистых препаратов. А. Вавилова

37188. Антагонисты морфина и барбитуровой кислоты. Канбек (Morfin-och barbitursyreantagonister. Canbäck Teodor), Svensk farmac. tidskr., 1955, 59, № 12, 297—301 (шведск.)

Обзор. Библ. 13 назв. Б. Ф.

37189. О количественном определении суммы алкалоидов в соке корней белладонны. Бостоганашвили В. С., Сб. тр. Тбилисск. н.-и. хим.-фармацевт. ин-та, 1956, кн. 8, 19—20

Дано описание нового, сравнительно точного и легко выполнимого метода колич. определения алкалоидов в соке корней белладонны. А. Вавилова

37190. Приготовление α- и β-каротина из растительных веществ. Бодя, Никоарэ, Гросс (Asupra preparării α- si β-carotinei din materii vegetale. Bodea C., Nicoară E., Gross J.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR Fil. Cluj., 1954, 5, № 1—2, 73—81 (рум.; рез. русск., франц.)

Описан полупромышленный способ приготовления α- и β-каротина с использованием в качестве сырья сорта моркови, богатой каротином (Chantenay, Болгарский Nantes). Рекомендуется применение этого метода в фармацевтич. пром-сти для получения препарата чистого каротина. А. Вавилова

37191. Получение кристаллического каротина и каротинового масла из каротиновых концентратов. Вечер А. С. В сб.: Технол. и применение витамина A и каротина, М., 1956, 15—25; Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, № 13, 51—64

Способ получения кристаллич. каротина (I) экстрагированием его органич. р-рителями из каротиновых

препаратов является более эффективным, чем экстракция концентратов растительным маслом. Исследования показали преимущества дихлорэтана (II) как р-рителя I сравнительно с бензином и целесообразность предварительной обработки сухого каротинового концентрата спиртом, практически не растворяющим I (не свыше 0,5% общего кол-ва I в концентрате) и удаляющим ксантофиллы, стерины, фосфатиды, жирные к-ты, альдегиды и другие в-ва, растворимые также в II. Для уменьшения растворения I следует пользоваться концентратом с влажностью 25—30% и охлаждением до —2°, выпавший I (до 40 *г* I из 1 *л*) концентрат прессуют, не удаляя полностью остатки спирта полезного при дальнейшей экстракции II. Дистилляцию II — спиртовой мисцеллы проводят до конц-ии I в последней 40—50 *г/л*. Содержание I в 1 *кг* шрота не должно превышать 0,05—0,1 *г*. Мисцеллу охлаждают до −2°, выпавший I (до 40 *г* I из 1 *л*) фильтруют, промывают спиртом, сушат в вакууме при 30—35° в токе CO_2. Из маточника выделяют еще некоторое кол-во загрязненного I (требует перекристаллизации), остаток выпаривают, получая жидкий каротиновый концентрат (10—11 *кг* из 20 *л* первоначальной мисцеллы), представляющий собой морковное масло с содержанием 10—15 *г* I в 1 *кг*, вполне пригодное для витаминизации пищевых продуктов, в том числе маргарина. Спирт. вытяжки представляют собой после отгонки буро-желтый концентрат, нестойкий на воздухе, состав которого изучается. Приведена технологич. схема произ-ва кристаллич. I на батарейной установке, примерный выход продуктов при произ-ве каротиновых препаратов из моркови и соображения об использовании отходов произ-ва — переработка сахаров морковного сока в спирт и силосование мезги для корма животных. Ю. Вендельштейн

37192. **Опыты получения рибофлавина из сельскохозяйственных отходов. Холло, Самел, Ньеште, Тенгерди** (Recherches sur la production de riboflavine à partir de résidus agricoles. Hollo J., Szamel J., Nyeste L., Tengerdy R.), Inds. aliment. et agric., 1956, **73**, № 7-8, 519—525 (франц.)

Показана возможность получения рибофлавина (I) путем выращивания культуры *Eremothecium Ashbyii* на средах, составленных из с.-х. отходов (мелассы, глюкозы, казеина, ростков солода и кукурузы, кукурузного и мясного экстрактов, барды, отходов ацетонбутилового брожения). Кроме состава ферментационной среды, изучены условия инокуляции, влияние pH, продолжительность ферментации и скорость образования I. При оптимальных условиях ферментации конц-ия I в культуральной жидкости достигает 400—500 γ/*мл*. А. Травин

37193. **Витамин С. Курабаяси,** Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 4, 44—49 (японск.)

Обзор. Открытие, установление хим. строения, свойства и источники витамина С. Необходимая для человека суточная доза и потребные производственные мощности. Способы синтеза витамина С и промышленного произ-ва. Применение. С. Петрова

37194. **Получение фармакологически активного препарата из белой омелы. Николенко В. Ф., Пивненко Г. П.** В сб.: Некоторые вопросы фармации. Киев, Госмедиздат УССР, 1956, 171—175

Измельченные воздушносухие листья и ветки омелы увлажняют разб. HCl, оставляют на 2—3 часа, извлекают 70%-ным спиртом, вытяжку упаривают в вакууме при 40°, остаток промывают C_6H_6, подщелачивают NH_4OH, извлекают смесью спирта и эфира (1 : 1) и вытяжку упаривают в вакууме при 30° до консистенции сиропа. Из полученного таким образом препарата, названного «омеленом» (I), приготовляют таблетки (0,05 I, 0,5 молочного сахара) и пилюли (0,1 I с пшеничной мукой и крахмалом). Препарат обладает гипотензивным действием. А. Травин

37195. **Хлорофилл и каротины из люцерны. Хасан Ас-Сакка,** Risalatul — Kimia, 1954, 3, № 1, 34—47 (арабск.)

37196. **Извлечение спартеина из местного растения *Sarothamnus scoparius* Koch. и приготовление официнального сернокислого спартеина. Чонга, Куку, Тарпо** (Extragerea sparteinei din *Sarothamnus scoparius* Koch. indigen şi prepararea sulfatului de sparteină oficinal. Cionga E., Cucu Viorica, Tarpo Elena), Farmacia (Romîn.), 1957, **5**, № 2, 105—114 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

В результате обзора методов извлечения спартеина (I) и приготовления углекислого I, применяемого в лечебной практике, сделан вывод, что наилучшим является метод вытяжки I при помощи водяных паров непосредственно из растения, обработанного щелочью. Для приготовления сернокислого I в лекарственных целях предложен метод с использованием ацетона. Библ. 31 назв. А. Вавилова

37197. **Извлечение глицирризина из лакричного корня и действие его в качестве противоядия. Кубоки, Хосидзаки,** Сого игаку, 1954, **11**, № 12, 45—47 (японск.)

Приведено описание извлечения глицирризина (I), т. пл. 172°, с выходом 1,8—2,0% из лакричного корня и результаты испытаний антитоксичного действия I по отношению к азотнокислому стрихнину. С. Петрова

37198. **К вопросу о получении ихтиола. Медокс Г. В., Сощественская Е. М.,** Тр. Саратовск. с.-х. ин-та, 1957, **10**, 388—398

Освещены вопросы сырья и методы получения. Библ. 13 назв. А. Вавилова

37199. **Значение для фармации жиров, продуктов их облагораживания и переработки. Кригхофф** (Fette, ihre Veredlungs- und Abwandlungsprodukte und ihre Bedeutung für die Pharmazie. Krieghoff Paul), Österr. Apoth.-Ztg, 1957, **11**, № 23, 299-301 (нем.)

Обзор применения растительных масел и продуктов их переработки при изготовлении массы для суппозиториев. Описан процесс получения глицеридов высших жирных к-т кокосового масла и приведены данные о преимуществах синтетич. продукта в сравнении с маслом какао. А. Травин

37200. **Консервирование и выбор пенициллинопроизводящих штаммов. Гуля, Болташу, Журбицэ, Грюнберг, Логофетеску** (Conservarea şi selecţionarea tulpinilor producătoare de penicilină. Hulea Ana, Boltaşu Gabriela, Jurbiţă Silvia, Grünberg Estera, Logofetescu Constanţa), Rev. chim., 1957, 8, № 5, 332—333 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Для сохранения обмена в-в в производящих антибиотики штаммах проведен ряд опытов по их консервированию (К). Лучшим методом К признана лиофилизация. Установлен упрощенный метод выбора спор. Библ. 37 назв. А. Вавилова

37201. **Пенициллин V. Герондаке, Василеску, Милшток, Воинеску, Пэтрашку, Бэрлэдяну** (Penicilina V. Gherondache C., Vasilescu I., Milştoc M., Voinescu Raşela, Pătraşcu Sali, Birlădeanu Roza), Rev. chim., 1957, 8, № 5, 342—343 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Описана биологич. и хим. части метода получения феноксиметилпенициллина; особое внимание уделено оптимальным условиям ферментативного процесса (питательная среда и т. д.), методу экстракции и осаждения. Полупромышленная проверка метода дала продукт хорошего качества. Библ. 15 назв. А. Вавилова

37202. Новая форма прокаин-пенициллина для инъекций. Мисс, Гречану, Андроник, Илиан, Шрейбер (O nouă formă de procainpenicilina injectabilă. Miss A., Greceanu I., Andronic I., Ilian Alice, Schreiber Hermina), Rev. chim., 1957, 8, № 5, 343—344 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Получена новая форма прокаин-пенициллина для инъекций путем введения прокаинового р-ра в флакон с пенициллином, готовым для использования. Установлены контрольные методы для определения токсичности и стерильности. А. Вавилова

37203. Приготовление пенициллина G на бродильной среде без лактозы. Милшток, Драгой (Prepararea penicilinei G pe mediul de fermentare fără lactoză. Milstoc M., Drăgoi Eugenia), Rev. chim., 1957, 8, № 5, 333—334 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Описан метод приготовления пенициллина G (I), при котором лактоза замещена в питательной среде глюкозой (II). Лабор. исследования доказали необходимость фракционированного введения II, когда конц-ия углеводов в среде $\sim 0,1\%$. В результате полупромышленной проверки метода получены нативные р-ры с конц-ией I $\geqslant 2000$ *ед/мл*. А. Вавилова

37204. Методы очистки пенициллина. Ионеску, Вайтман, Мисс, Воинеску, Бениш, Штернберг (Metode de purificare a penicilinei. Ionescu Mariana, Waitman Rita, Miss A., Voinescu Raşela, Benis B., Sternberg M.), Rev. chim., 1957, 8, № 5, 334—335 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Установлены условия применения методов очистки пенициллина G (I): осаждения окрашенных примесей подкислением, перекристаллизации I из бутанола и изопропанола, очистки I через стадии прокаин-пенициллина, а также дипенициллината N,N′-дибензилэтилендиамина. А. Вавилова

37205. Пенициллин как вещество, контролирующее загрязнение. Борцани, Акуарони (Penicillin as contamination control agent. Borzani Walter, Aquarone Eugenio), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 8, 612—616 (англ.)

Обзор применения пенициллина в качестве в-ва, тормозящего развитие загрязняющих микроорганизмов при процессе ферментации, и его влияния на процесс. Приведены таблицы и графики. Библ. 31 назв. А. Вавилова

37206. Получение хлортетрациклина (ауреомицина) из бродильных жидкостей. Любинский, Боровецкая (Otrzymywanie chlorotetracykliny (aureomycyny) z brzeczek fermentacyjnych. Lubiński Olgierd, Borowiecka Barbara), Med. doświad. i mikrobiol., 1957, 9, № 1, 47—55 (польск.; рез. русск., англ.)

Для получения ауреомицина (I) из бродильных жидкостей применены методы осаждения: 1. С NaCl в присутствии *н*-бутанола (II) и амилацетата (выходы соответственно 56,7 и 68,3%). 2. С катексолом (четвертичным пиридиновым основанием) (выход 86,2%) при pH 9,0. Из кислых р-ров I с высокой конц-ией в II, I получен фракционированным подщелачиванием NaOH. Разработан метод дополнительной обработки послекристаллизационных щелочей, повышающий выход на 5,3% и общий выход до 37,2%. А. Вавилова

37207. Изготовление и характеристика галеново-фармацевтических препаратов из травы чистеца шерстистого и чистеца Баланзы. Алиев А. М., Мә'рузәләр. АзәрбССР Элмләр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 8, 917—921 (рез. азерб.)

37208. Галеновые препараты из олеандра (I сообщение). Льопис (Las preparaciones galenicas de la adelfa. (I comunicación). Llopis A.), Galénica acta, 1955, 8, № 1—2, 101—113 (исп.; рез. англ.)

Из листьев *Nerium Oleander* L. получены 4 галеновых препарата, содержание олеандрина в которых определяли фотометрич. методом. Библ. 38 назв. А. Вавилова

37209. Новые препараты из крови животных. Бутягин В., Мясная индустрия СССР, 1956, № 6, 20

Описано получение белковых препаратов, гидролизина Л-103 (I) и аминопептида-2 (II), предназначенных для парентерального питания. Препараты изготовляют гидролизом белков крови крупного рогатого скота: I — при помощи HCl (к-ты), II — ферментативным путем, при помощи тонкоизмельченной поджелудочной железы и слизистой оболочки верхних участков тонкого отдела кишечника свиней. Препараты содержат соответственно 0,75 и 0,72% общего азота. Применяются внутривенно (а также подкожно и внутримышечно) при подготовке к операциям, в послеоперационный период, при ожогах, вяло гранулирующих ранах, интоксикациях и т. п. А. Травин

37210. Полиэтиленоксид как связывающее средство, применяемое в производстве таблеток. Носовицкая С. А., Коротенко Т. А., Аптечн. дело, 1957, 6, № 4, 13—16

Изучено влияние полиэтиленоксида (I) на качество таблеток: плотность, прочность (П), распадаемость. Найдено: I увеличивает П и уменьшает время распадаемости при применении I в сочетании с разрыхляющими (крахмал) и скользящими (тальк) в-вами. Двойное прессование увеличивает П в 1,5 раза. А. Вавилова

37211. Технология производства таблеток и ампул в фармацевтической промышленности.—, Чжунго цингун-е, 1955, № 21, 23—26 (кит.)

37212. Опыты приготовления микстур с пепсином. Асланов Г. К., Аптечн. дело, 1957, 6, № 4, 18—21

Проведены опыты приготовления микстур (М) с пепсином (I). Установлено: растворение I необходимо проводить после разбавления соляной к-ты (II) всем прописанным кол-вом воды; лучшее переваривание белка происходит при содержании в М 0,25% II (3 *мл* разб. I на 100 *мл* М); М с II нужно фильтровать через стеклянный фильтр. А. Вавилова

37213. Современный ассортимент мазевых основ по различным фармакопеям. Грядунова Г. П., Аптечн. дело, 1957, 6, № 4, 52—55

Дан обзор мазевых основ по фармакопеям различных стран. Библ. 15 назв. А. Вавилова

37214. Аммиачно-камфарная мазь. Ф. Н. V. Оценка и опыты. Эллингсен (Linnimentum ammoniacatum camphoratum Ph. N. V. En kritisk vurdering og noen forsøk. Ellingsen Kåre), Norsk farmac. tidsskr., 1956, 64, № 21, 479—484 (норв.)

37215. О глазных каплях и мазях. Лёвстад (Øyedråper og øyesalve. Løvstad Bjarne), Norsk farmac tidsskr., 1956, 64, № 13, 301—311; № 14, 317—320, 322—324, 326; № 15, 338—339, 341—345 (норв.)

37216. Водорастворимые основы для суппозиториев и мазей на базе полиэтиленоксидов. Глузман М. Х., Дашевская Б. И., Аптечн. дело, 1957, 6, № 2, 73—77

Изучена возможность применения продуктов полимеризации окиси этилена (I) — полиэтиленоксидов (II) в качестве водорастворимой основы для суппозиториев и мазей в зависимости от т-ры пл., а следовательно, от степени полимеризации, мол. веса, твердости и других свойств полимера. Показано, что степень полимеризации I зависит от мол. соотношений I — гидроксилсодержащий компонент (ГК) и I — KOH (катализатор); р-ция полностью заканчивается через 3 суток при 25—30°. По мере увеличения кол-ва ГК

в процессе полимеризации I т-ра пл. полученного полимера падает. Разработан метод очистки II от КОН и красящих в-в, основанный на применении ионитов. Опыты показали возможность использовать II в качестве основ для суппозиториев (более высокая т. пл.) и мазей (низкая т. пл.). А. Вавилова

37217. **О наличии веществ, дающих повышение температуры, в растворах для впрыскиваний. Варкович, Браештер-Маркy** (Despre prezenţa substanţelor pirogene în soluţiile injectabile. Varcovici H., Braeşter-Marcu Dora), Farmacia (Romîn.), 1957, 5, № 2, 130—136 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Обсуждено значение присутствия пирогенных в-в в р-рах для впрыскиваний. Даны указания по приготовлению стерильных апирогенных р-ров. А. Вавилова

37218. **Химически несовместимые лекарственные смеси. Дезактивация эфиров троповой кислоты и близких к ним соединений в присутствии солюбилизирующих средств основного характера. Зоммер, Вреден, Фрибель** (Über chemisch unverträgliche Arzneimittelmischungen. Wirkungverlust von Tropasäureestern und verwandten Verbindungen durch basische Lösungsvermittler. Sommer Siegmund, Vreden Egon, Friebel Hans), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 6, 273—276 (нем.)

Показано, что природные сложные эфиры троповой к-ты и близкие к ним синтетич. соединения при совместном присутствии с органич. основаниями в лекарственных смесях подвергаются гидролитич. расщеплению и за короткое время утрачивают биологич. активность. В присутствии диэтаноламина (600 ч. на 1 ч. сложного эфира) указанные ниже препараты становятся неактивными: сульфат атропина — через 4—5 дней, N-метилнитрат атропина — через 24 часа, скополамина (I) — через 4 дня, N-метилнитрат и N-бромбутилат I — через 3—4 часа, эпидозин (бромметилат диэтиламиноэтилового эфира фенилметилвалериановой к-ты) и тразентин — через 48 час. Аналогичное влияние на активность указанных препаратов оказывают моноэтаноламин, триэтаноламин и этилендиамин. А. Травин

37219. **Определение фтористого соединения в фосфате кальция. Мюлдер, Артс** (Het onderzoek van calciumfosfaat op de aanwezigheid van fluoride. Mulder G. J., Aarts E. M.), Pharmac. weekbl., 1957, 92, № 19, 661—666 (гол.; рез. англ.)

Проведены некоторые изменения при определении допустимого кол-ва фтористого соединения в фосфате Ca, предложенного для VI Фармакопеи Нидерландов. А. В.

37220. **Применение метода определения свинца при помощи меркаптанов при анализе официнальных фармацевтических форм. Поппер, Аритон, Крэчуняну** (Aplicarea metodei de dozare a plumbului prin intermediul mercaptanilor la analiza formelor farmaceutice oficinale. Popper E., Ariton N., Craciuneanu R.), Farmacia (Romîn.), 1957, 5, № 4, 304—309 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Описан полумикрометод колич. определения Pb в Pb-содержащих в-вах и официнальных препаратах, заключающийся в осаждении Pb спирт. р-ром бис-фенилгидразодикарбонтиоамида (I). I стоек и может быть легко синтезирован. Метод точен, чувствителен, удобен, может быть применен в присутствии щел. и щел.-зем. металлов, дает хорошие результаты до миним. конц-ии Pb 200 *γ/мл*. А. Вавилова

37221. **Структурно-механические характеристики свинцового пластыря. Колташев Н. Г., Марацуцева Г. В.**, Аптечн. дело, 1957, 6, № 2, 14—17

Описано определение структурно-механич. свойств свинцового пластыря (СП) по методике акад. П. А. Ребиндера, заключающееся в тангенциальном смещении пластинки из металлич. фольги в СП под действием груза. Деформацию фиксировали микроскопом с окулярмикрометром. Приведена принципиальная схема прибора (заимствована у Б. П. Вейнберга и В. Д. Дудецкого) и произведен примерный расчет упругопрочных и вязких характеристик СП. А. Вавилова

37222. **Определение состава двойных лекарственных смесей по температурам плавления. Фигуровский Н. А., Башилова В. М.**, Аптечн. дело, 1957, 6, № 2, 5—10

Установлена возможность колич. определения состава двухкомпонентных лекарственных смесей (пирамидон-аспирин, аспирин-фенацетин и т. д.) по их т-ре плавления. Приведены диаграммы плавкости смесей. А. Вавилова

37223. **О качественном контроле медикаментов. Раду** (Despre controlue calităţii medicamentelor, Radu N.), Farmacia, 1955, 3, № 1, 37—42 (рум.; рез. русск., франц.)

Изложены методы, применяемые для физ.-хим., биологич., бактериологич. и клинич. контроля, осуществляемого в фармацевтич. пром-сти РНР в целях получения медицинских препаратов с проверенной терапевтич. эффективностью. А. Вавилова

37224. **О несовместимости некоторых лекарственных веществ. Тян Бе Хен**, Чосон ыхак, 1955, № 11, 66—70 (кор.)

37225. **Об испытании таблеток. Вестергрен** (Kontroll av tabletter. Westergren Rolf), Norsk farmac. tidsskr., 1957, 65, № 11, 292—295 (норв.)

37226. **Изучение китайского лекарства «бай-джи». II. Значение камеди *Bletilla striata* как связующего при производстве таблеток. Гу Сюэ-цю, Шэнь Вэнь-чжао, Чэнь Жуй-лун, Ли Чжан-ань** (Koo Hsueh-chiu, Shen Wen-chao, Chen Shui-lung, Li Chang-an), Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1955, 3, № 3, 257—266 (кит.)

37227. **Колориметрический метод определения содержания пирамидона. Афанасьев Б. Н.**, Тр. Свердл. с.-х. ин-та, 1957, 1, 359—360

Разработан простой и достаточно точный колориметрич. метод определения содержания пирамидона (I), основанный на цветной р-ции I с хлорамином. Р-р колориметрируют колориметром Дюбоска. Определение длится ~0,5 часа. Метод пригоден для определения кол-ва I в лекарственных формах, содержащих также фенацетин, кофеин, веронал, аспирин и кодеин. А. Вавилова

37228. **Применение кристаллоскопического метода анализа для контроля качества лекарственных смесей (растворов). Ярнастаускас** (Kristaloskopinio metodo taikymas vaistų mišinių (tirpalų) patikrinimui. Arnastauskas J.), Kauno med. inst. darbai, Тр. Каунасск. мед. ин-та, 1957, 3, 119—132 (лит.; рез. русск.)

С 357 рецептами проведены опыты применения метода кристаллоскопич. анализа (КА) лекарственных смесей (ЛС), в результате которых выработана схема и комплект фотоснимков для практич. применения метода КА для контроля качества ЛС (р-ров); выявлено влияние различных медикаментов и галеновых препаратов на результаты кристаллоскопич. р-ций. Приведены фотоснимки кристаллов некоторых ЛС. Библ. 23 назв. А. Вавилова

37229. **Предсказание устойчивости фармацевтических препаратов. IV. Взаимная зависимость между растворимостью и скоростью растворения в насыщенных растворах ацилсалицилатов. Гаррет** (Prediction of stability in pharmaceutical preparations. IV. The interdependence of solubility and rate insaturated solutions of acylsalicylates. Garrett

Edward R.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 10, 584—586 (англ.)

На примере ацетил-, триметилацетил-, диэтилацетил-(I) и β-циклопентилпропионил-(II) салициловых к-т показано, что гидролиз этих соединений в насыщ. водн. р-рах является функцией их растворимости и скорости растворения. Соединения, быстро разлагающиеся в гомог. р-рах, могут быть более устойчивыми в насыщ. р-рах, чем их аналоги, труднее гидролизуемые в гомог. р-рах, но обладающие более высокой растворимостью. Гомог. р-ры I при 25° в 20—35 раз стабильнее, чем р-ры II. Однако, благодаря более низкой растворимости II, стабильность насыщ. р-ров I и II одинакова. При 26° и pH < 3 в р-рах, содержащих 100 *г/л* I или II, гидролиз ацилсалицилатов составляет $< 1\%$ в течение 1 года. Приведены ур-ния, позволяющие на основании эксперим. данных о растворимости и скорости растворения препаратов, предвидеть устойчивость их р-ров при хранении. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 12249. А. Травин

37230. Контроль растворения защищенных пленками фармацевтических препаратов. Кало, Давидова, Мариани-Марелла, Маротта (Il controllo del rivestimento enterico nelle preparazioni farmaceutiche. Calò A., Davidova A., Mariani Marelli O., Marotta U.), Rend Ist. super. sanitá, 1955, 18, № 4-8, 620—629 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

В качестве лабор. контроля распада таблеток *n*-аминосалицилата Na (I), содержащего небольшие примеси крахмала и талька, покрытых шеллаком, использован несколько видоизмененный способ Дукекера — обработка жидкостями, имитирующими желудочный ($NaCl$, KCl, $CaCl_2$, пепсин и HCl при pH 1,2), кишечный (панкреатин и $NaHCO_3$ при pH 8,5) сок и смешанный (pH 5), с определением каждый час кол-ва перешедшего в р-р I. Исследования подтвердили работу Дукекера: таблетки начинают растворяться при pH 1,2, при pH 5 растворение значительно ускоряется и полностью заканчивается в имитации кишечного сока через 7 час. Для контроля «in vivo» таблетки I, покрытые шеллаком и содержащие кроме наполнителей основной нитрат Bi или тетрайодфенолфталеин в качестве контрастных агентов, вводились перорально и через каждый час просвечивалась лучами Рентгена брюшная полость. Опыты показали полное несоответствие рентгенограмм с лабор. исследованиями, так как в большинстве случаев таблетки не растворяются даже при длительном пребывании в тонких кишках. Приведены рентгенограммы. Н. Эвергетова

37231. Растворимость сорбита в водно-спиртовых растворах. Барр, Кон, Тайс (The solubility of sorbitol in hydroalcoholic solutions. Barr Martin, Kohn S. Robert, Tice Linwood F.), Amer. J. Pharmacy, 1957, 129, № 3, 102—106 (англ.)

Для применяемого в фармацевтич. пром-сти сорбита (I) определена растворимость в водно-спирт. смесях при 25° насыщением в течение 48 час. и определением I титрованием надйодной к-той. Приведены таблица растворимости, кривая растворимости и фазовая диаграмма растворимости I. Показано (конц-ия сп. в % объем/объему, конц-ия I в % вес/объему): при конц-ии спирта 0 растворимость 94,05, при конц-ии 33,86 растворимость 76,92, при конц-ии 71,56—34,72, при конц-ии 95,41—1,57. Результаты показывают, что в большинстве фармацевтич. препаратов, содержащих спирт, напр. в элексирах или сиропах, I растворяется в достаточных кол-вах. Ю. Вендельштейн

37232. Применение метода распределительной хроматографии для экстракции и разделения при исследовании галеновых препаратов. Лундгрен (Ett fördelningskromatografiskt förfarande för extraktion och separation vid undersökning av galeniska preparat. Lundgren Per), Svensk farmac. tidskr., 1955, 59, № 15, 365—373; № 16, 389—396 (шведск.; рез. англ.)

Описание распределительной хроматографии различных фармацевтич. препаратов на колоннах с силикагелем (Hyflo Super Cel). Б. Фабричный

37233. Об определении дубильных веществ в гомеопатических препаратах. Кульман (Über Gerbstoffbestimmungen in homöopathischen Zubereitungen. Kuhlmann Günther), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1957, 97, № 25, 552—554 (нем.)

При определении дубильных в-в в *Rhizoma Arnicae* и *Cortex Hamamelidis* кожно-порошковым и колориметрич. методами получены почти совпадающие результаты. Извлечение дубильных в-в из корневища арники методом перколяции является более полным, чем методом мацерации. Приведены данные о содержании дубильных в-в в 107 гомеопатич. тинктурах. А. Травин

37234. Количественное определение преднизолона и преднизона. Енсен (Kvantitativ bestemmelse af prednisolon og prednison. Jensen J. Buur), Dansk tidsskr. farmaci, 1956, 30, № 11, 293—301 (датск.; рез. англ.)

Предложен метод колич. определения преднизолона (I) и преднизона (II), основанный на способности их семикарбазонов давать характерную полосу поглощения при 290—300 *мμ* в УФ-спектре. К 5 *мл* р-ра I или II (0,3—1 *мг*) в абс. спирте прибавляют 0,5 *мл* р-ра ацетата семикарбазида (Madigan и др., Anal. Chem., 1951, 23, 1691), кипятят 2 часа, охлаждают и прибавляют абс. спирта до 100 *мл*; по интенсивности поглощения при 292 *мμ* определяют конц-ию препарата. Применение большего кол-ва реактива (до 4 *мл*) не влияет на результат анализа. Присутствие в I гидрокортизона (10% и выше) может быть определено полуколичественно, по величине смещения максимума в сторону коротких волн. Аналогичный результат получен для смесей II и кортизона. Метод не позволяет различать I от II; для этой цели определяют т-ру плавления или используют цветные р-ции препаратов с конц. H_2SO_4 (I дает р-р виннокрасного цвета, II — флуоресцирующий р-р желто-зеленого цвета). Точность метода 3%. А. Травин

37235. Гепарин и его физико-химический анализ. Блонд (L'héparine et son contrôle physico-chimique. Blonde P.), Techn. pharmac., 1957, 4, № 10, Conférences; Pharmac. weekbl., 1957, 92, № 26, 972—981. Discuss., 981 (франц.)

Обзор. Библ. 161 назв.

37236. Химические способы определения антибиотиков. III. Колориметрическое определение тетрациклина (1). Какэми, Уно, Самэдзима. IV (2). Какэми, Уно, Миякэ (Kakemi Kiichiro, Uno Toyozo, Samejima Masayoshi, Miyake Tsuneko), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan., 1955, 75, № 8, 970—972; 973—975 (японск; рез. англ.)

III. Колориметрическое определение тетрациклина (I) проводят при помощи р-ции хлоргидрата I и молибдата аммония в уксуснокислом буфере с pH 4 (60°, 15 мин.). Вычисляя значение E_{430}—E_{543} определяют I (при этом влияние окситетрациклина полностью устраняется). Полученные данные находятся в согласии с результатами биологич. пробы.

IV. Водн. р-р хлоргидрата I при введении в него Na_2CO_3, Na_2WO_4, небольшого кол-ва H_2O_2 и нагревании при 40° в течение 25 мин. на водяной бане приобретает красновато-фиолетовую окраску. Для определения I измеряют оптич. плотность этой окраски при 530 *мμ*. Хлортетрациклин дает при этом слабую

желтовато-оранжевую окраску; его оптич. плотность при 530 *мμ* меньше, чем **I**. Поэтому в присутствии <50% хлортетрациклина можно проводить определение I с ошибкой < 2%. Полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными по способу, описанному в части III и с биологич. испытанием. Часть II см. РЖХим, 1957, 2303. Э. Тукачинская

37237. **Метод определения смазывающих (вязкостных) свойств медицинских мазей. Леви, Шварц** (A method for the measurement of lubricating property of medicinal products. Levy Gerhard, Schwarz T. W.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, **46**, № 9, 558—561 (англ.)

Описан прибор для указанных испытаний. Обсуждены пределы измерения и точность прибора после измерения им свойств нескольких типов мазей.

А. Вавилова

37238. **Аппарат для смешивания при приготовлении некоторых фармацевтических форм. Пастия, Шульц** (Malaxor pentru prepararea unor forme farmaceutice. Pastia Al., Schultz R.), Farmacia (Romîn.), 1957, **5**, № 2, 146—150 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Описан сконструированный авторами аппарат, с помощью которого могут быть приготовлены фармацевтич. формы, требующие тщательного размешивания и равномерного распределения ингредиентов, в условиях, намного превосходящих условия ручной работы.

А. Вавилова

37239. **Автоматический вискозиметр для фармацевтических исследований. Сеймин, Маттокс** (An automatic viscometer for pharmaceutical research. Samyn Joseph C., Mattocks Albert M.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, **46**, № 5, 310—315 (англ.)

Описан автоматич. вискозиметр для реологич. измерений фармацевтич. суспензий. Для ньютоновских жидкостей (напр., глицерина) показания прибора отклоняются от истинного значения вязкости не более чем на 0,5%. При измерении вязкости различных фармацевтич. суспензий найдено, что большинство из них в большей или меньшей степени обладают тиксотропным характером. А. Травин

37240. **Аппарат для изучения ферментационных процессов. Нелсон, Максон, Элфердинк** (Equipment for detailed fermentation studies. Nelson H. A., Maxon W. D., Elferdink T. H.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 12, 2183—2189 (англ.)

Описан 20-*л* аппарат, предназначенный для изучения ферментационных процессов в малом масштабе. Аппарат снабжен приспособлением для размешивания и аэрации, пеногасителем, насосом для подачи питательной среды и измерительными приборами.

А. Травин

37241. **К вопросу об использовании распылительных сушилок в производстве холестерина. Ловиков** П. Ф., Тр. Ленингр. технол. ин-т холодильн. пром-сти, 1957, **13**, 104—106

Проведены лабор. опыты получения холестерина (I), лецитина и других методом распылительной сушки головного и спинного мозга (М) крупного рогатого скота. Измельченный на куттере М через напорный бачок подавали на распыливающий диск (15 200 об/мин), сушку проводили воздухом, нагретым до 140—150°. Из полученного порошка (П) (влажность 3,5%, размер частиц 15—20 μ) экстрагировали указанные в-ва в течение 14 час. (вдвое быстрее обычного). Преимущества метода: возможность заготовки П из М по месту нахождения сырья и длительного хранения П; транспортабельность и низкая гигроскопичность П. Метод открывает возможность непрерывного получения I. А. Вавилова

37242 К. **Лекции по химии лекарственных веществ. 1 курс. Цорцан, Пистоне** (Lezioni di chimica farmaceutica. I corso. Zorzan A., Pistone G. Pavia, R. Cortina, 1957, 575 p.) (итал.)

37243 П. **Способ получения диарилдиалкилэтиленов. Зальцер** (Verfahren zur Herstellung von Diaryldialkyläthylenen. Salzer Walter) [Fargenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 897559, 23.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 33, 7734 (нем.)]

Патентуется способ получения соединений диарилдиалкилэтиленового ряда C(R)(Ar) = C(R′)(Ar′) (I) по схеме: CH(R)(Ar)COR′ → CH(R)(Ar)COH(R′)(Ar′) → **I**. Приведены следующие синтезы: гомоанетол (II) + Br_2 → дибром-**II** → 1-*n*-метоксифенил-1-окси-2-бромбутан + + KOH → эпокси-**II** (т. кип. 120°/3*мм*) → 1-*n*-метоксифенилбутанон-2 (т. кип. 119°/4 *мм*) + C_2H_5J → 3-*n*-метоксифенилгексанон-4 (**III**) (т. кип. 120—122°/4—5 *мм*)+ + 4-$CH_3OC_6H_4MgBr$→ 3,4-*бис*-(*n*-метоксифенил)-гексанол-4 (т. кип. 186°/0,4 *мм*) → 3,4-*бис*-(*n*-метоксифенил)-гексен-3 (т. пл. 124°) → 3,4-*бис*-(*n*-оксифенил)-гексен-3 (диэтилстильбэстрол), т. пл. 170°; **III** + C_6H_5MgBr → 3-*n*-метоксифенил-4-фенилгексанол-4 (т. кип. 183°/5 *мм*) → 1,2-диэтил-1-*n*-метоксифенил-2-фенилэтилен (т. кип. 160°/3 *мм*) → 1,2-диэтил-1-*n*-оксифенил-2-фенилэтилен (т. кип. 135°/0,1 *мм*); 3-фенилпентанон-4 (**IV**) (т. кип. 85°/5 *мм*) → 3,4-дифенилпентанол-4 (т. кип. 150°/5 *мм*)→ → 1-этил-2-метил-1,2-дифенилэтилен (т. кип. 165°/20 *мм*); **IV** + 4-$CH_3C_6H_4MgBr$ → 3-фенил-4-*n*-толилпентанол-4 (т. кип. 160°/5 *мм*) → 1-этил-1-фенил-2-метил-2-*n*-толилэтилен (т. кип. 135°/5 *мм*); **IV** + α-$C_{10}H_7MgBr$ → 1-этил-1-фенил-2-метил-2α-нафтилэтилен (т. кип. 175°/5 *мм*). Соединения имеют терапевтич. применение. А. Травин

37244 П. **Способ получения четвертичных солей основных эфиров алифатических дикарбоновых кислот с курареподобным действием. Вундерлих** (Verfahren zur Herstellung von quaternären Salzen basischer Ester von aliphatischen Dicarbonsäuren mit curareähnlicher Wirkung. Wunderlich Helmut). Пат. ГДР 11654, 2.06.56

Патентуется экономичный способ получения четвертичных солей основных эфиров алифатич. дикарбоновых к-т с кратковременным, расслабляющим мышцы действием, являющихся непременной составной частью современных наркотиков, р-цией дигалоидангидридов к-т (предпочтительно дибромангидридов карбоновых к-т, получаемых действием газообразного HBr при 20° или слабом нагревании на соответствующие хлорангидриды) с газообразной окисью этилена при 20° и атмосферном давлении, в присутствии или в отсутствие катализаторов, и последующей обработкой образующихся *бис*-ω-галоидалкильных эфиров этих к-т (напр., *бис*-ω-бромалкильных эфиров) в среде инертного р-рителя (напр., эф., бзл. или ацетона) при 20° и атмосферном давлении газообразным триметиламином. Пример. В 310 *г* дихлорангидрида янтарной к-ты при т-ре бани 45° пропускают 4 часа умеренный ток HBr, причем вес массы достигает 500—520 *г*; перегоняют с короткой колонкой, головную фракцию возвращают в следующую операцию, а основную фракцию собирают при 108—114°/12 *мм*, с выходом 415—440 *г* (85—90% теор.) дибромангидрида янтарной к-ты. 488 *г* последнего в присутствии крупинки $ZnCl_2$ обрабатывают при охлаждении водой в течение 1 часа 200 *г* газообразной окиси этилена, избыток которой отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют, собирая при 163—170°/3,5 *мм* бисбромэтиловый эфир янтарной к-ты (I; выход 85—90% теор.). В р-р 166 *г* I в 400 *мл* сухого ацетона пропускают

3—4 часа триметиламин (в избытке 10—15% теор., который улавливают конц. HCl в виде хлоргидрата), оставляют на ночь и отфильтровывают четвертичный дибромид дихолинового эфира янтарной к-ты, т. пл. 225—227° (из CH_3OH), выход 80—85% теоретического.
Ю. Вендельштейн

37245 П. Способ получения гидразида изоникотиновой кислоты (Verfahren zur Darstellung von Isonicotinsäurehydrazid) [Cilag Italiana S. p. A.]. Швейц. пат. 305891, 16.05.55 [Chem. Zbl., 1956, **127,** № 12, 3379 (нем.)]

Описано получение гидразида изоникотиновой к-ты (т. пл. 170—171° (I, — к-та) путем постепенного нагревания I с 5—25 моль% гидразина (II), гидрата II или водн. р-рами II до 220°, при одновременной отгонке. образующейся во время р-ции воды. А. Травин

37246 П. 6-Этилметиламин-5-метил - 4,4-дифенилгексанон-3. Уолтон (6-ethylmethylamino-5-methyl-4,4-diphenyl-hexan-3 one. Walton Eric) [Burroughs Wellcome & Co. (USA) Inc.]. Пат. США 2735867, 21.02.56

Патентуются 6-этилметиламин-5-метил-4,4-дифенилгексанон (I) и 6-этилметиламин-4,4-дифенилгептанон-3 (II) и их соли (HCl, HBr), близкие по аналгетич. действию к амидону (*dl*-6-диметиламин-4,4-дифенилгептанону-3), но в значительной мере лишенные побочных действий последнего, особенно заметных на собаках; названные в-ва особо ценны для применения в ветеринарии. Пример. 160 *г* этилметиламина и 160 *г* β-окиси пропилена нагревают в течение 2 час. до 140°, выдерживают при этой т-ре 16 час., перегоняют, собирая *l*-этилметиламинопропанол-2, т. кип. 140—144°, 300 *г* которого растворяют в 250 *мл* $CHCl_3$, р-р прибавляют при размешивании к р-ру 218 *мл* $SOCl_2$ в ~900 *мл* $CHCl_3$, оставляют на 24 часа при 20°, р-ритель и HCl отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают избытком разб. щелочи и экстрагируют эфиром, после отгонки которого получают 268 *г* 1-этилметиламин-2-хлорпропана, т. кип. 35—38°/22 *мм*. Последний прибавляют при размешивании и кипячении с обратным холодильником в течение 1 часа к суспензии 99 *г* $NaNH_2$ в р-ре 422 *г* дифенилметилцианида в 1500 *мл* C_6H_6, кипятят еще 2 часа, разлагают водой, экстрагируют C_6H_6 и эфиром, экстракты взбалтывают с разб. HCl, кислотный слой подщелачивают, экстрагируют эфиром и перегоняют, получают 408 *г* смеси 3-этилметиламин-1,1-дифенилбутилцианида (III) и 3-этилметиламин-2-метил-1,1-дифенилпропилцианида (IV), которую растворяют в разб. HCl, извлекают эфиром маслянистые примеси, кислый р-р выпаривают досуха, остаток кристаллизуют из спирта-эфира и получают хлоргидрат IV, т. пл. 222—224°; из маточников выделяют щелочью основание, превращают его в бромгидрат III, т. пл. 150—155° (из сп.). Р-р 10 *г* IV (полученного из хлоргидрата) в сухом эфире прибавляют к эфирному р-ру этил-Mg-бромида, полученному из 2,5 *г* Mg и 7,8 *мл* C_2H_5Br, прибавляют 50 *мл* сухого ксилола, удаляют эфир, кипятят 5 час. Выпавший продукт присоединения разлагают щелочью, выпаривают досуха и экстрагируют эфиром, экстракт обрабатывают разб. HBr, кислую вытяжку кипятят 2 часа, промывают эфиром, выпаривают, остаток превращают в основание, которое фракционируют; фракцию 135—146°/0,05 *мм* превращают в оксалат I, т. пл. 179—182° (из сп.); йодгидрат, т. пл. 199—202° (из сп.-эф.). Р-р 146 *г* III в сухом эфире прибавляют к эфирному р-ру C_2H_5MgBr, полученному из 36,4 *г* Mg и 114 *мл* C_2H_5Br. Далее поступают, как указано выше с изомером, р-р в разб. HBr выпаривают досуха, остаток обрабатывают водой и получают немного бромгидрата II, т. пл. 193—195° (из воды); водн. маточник обрабатывают щелочью, выделившееся масло экстрагируют эфиром и фракционируют: до 200°/7 *мм* отходят примеси, фракцию 200—215°/7 *мм* обрабатывают разб. HBr и получают бромгидрат II. Ю. Вендельштейн

37247 П. Способ получения производных аминодиолов. Миямото [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2964, 29.05.54

При обработке *эритро*-1-фенил-1-метокси-2-бензоиламинопропанола-3 (I) HCl (к-той) происходит отщепление метоксигруппы, а бензоильный остаток перегруппировывается на ее место; при обработке полученного *трео*-1-фенил-1-бензоил-окси-2-аминопропанола-3 (II) щелочью бензоильный остаток перегруппировывается к аминогруппе с образованием соответствующего производного аминодиола. 12 *г* I и 8 *мл* HCl (к-ты) нагревают 10 мин. на водяной бане, охлаждают и отфильтровывают 4,5 *г* хлоргидрата бензойнокислого эфира *эритро*-1-фенил-1-метокси-2-аминопропанола-3 (III), т. пл. 185—186° (разл.). III растворяют в 100 *мл* теплой воды и прибавляют 2 *г* соды, получают 4 *г* I. Из маточного фильтрата после выделения III в вакууме при 20° отгоняют HCl (к-ту), получают 6 *г* неочищ. хлоргидрата II. К р-ру II в CH_3OH прибавляют 1,5 *г* поташа и выделяют 5 *г* неочищ. *трео*-1-фенил-1-окси-2-бензоиламинопропанола-3, иглы, т. пл. 165—166° (из ацетона). С. Петрова

37248 П. Способ получения 7,8-диацетоксибицикло-[0,2,4]-октадиена-2,5. Такаги, Хамано [Мацубиси касей когё кабусики кайся]. Японск. пат. 725, 6.02.56

7,8-диацетоксибицикло-[0,2,4]-оксадиен-2,5 (I) получают обработкой циклооктатетраена (II) $(CH_3COO)_2Hg$ в лед. CH_3COOH. К 240 ч. лед. CH_3COOH прибавляют 96 ч. $(CH_3COO)_2Hg$, затем при перемешивании приливают по каплям 31,2 ч. II, причем выпадает продукт присоединения. К смеси прибавляют небольшое кол-во гидрохинона (III), при перемешивании нагревают 1—2 часа при 70°, отделяют Hg и по охлаждении р-ра отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме 62,5 ч. I, т. кип. 95—96°/0,003 *мм*, т. пл. 62—64°. При проведении р-ции в атмосфере N_2 (вместо прибавления III) получают аналогичные результаты.
С. Петрова

37249 П. Способ получения двухкомпонентных молекулярных соединений из циклогексенилэтилбарбитуровой кислоты и салициламида. Куроянаги. Японск. пат. 896, 11.02.56

Молекулярные соединения 1 : 1 (МС) из циклогексенилэтилбарбитуровой к-ты (I) и салициламида (II) получают нагреванием в р-ре или сплавлением смеси равномолекулярных кол-в исходных компонентов. 0,236 *г* I и 0,137 *г* II растворяют при нагревании в спирте или ацетоне, упаривают; при охлаждении конц. р-ра выкристаллизовываются палочки МС, т. пл. 139°, его отфильтровывают и сушат. Аналогичные результаты получают при сплавлении 0,236 *г* I и 0,137 *г* II. С. Петрова

37250 П. Получение ди-(циклогексенилэтил)-амина или его солей. Гутер (Verfahren zur Herstellung von Di-(cyclohexenyläthyl)-amin bzw. seiner Salze. Guter Susanne). Пат. ГДР 12610, 28.01.57

780 ч. кубового остатка после отгонки циклогексенилэтиламина (полученного гидрированием 4 *кг* циклогексенилацетонитрила в 8 *л* CH_3OH с 850 *мл* скелетного Ni типа W7 при 50° и обычном давлении растворяют в 350 *мл* CH_3OH и при охлаждении смешивают с 360 *мл* HCl (к-ты) (*d* 1,19). Осадок отфильтровывают и промывают эфиром. Выход хлоргидрата ди-(циклогексенилэтил)-амина 396 *г*, т. пл. 208—212°. После кристаллизации из 2,5-кратного кол-ва CH_3OH, т. пл. 225—227°. Свободное основание выделяют высчитанным кол-вом NaOH, растворенного в CH_3OH, т. кип. 102—106°/0,01 *мм*. При действии 1 моля NaOH и 1 моля H_3PO_4 дает кристаллич. мононатрийфосфат.

Средний тартрат, т. пл. 153—154°. Амин обладает физиологич. активностью. Б. Фабричный

37251 П. Способ получения производных 10-(аминоалкил)-акриданов. Цервек, Риттер, Киндлер, Ниц (Verfahren zur Herstellung von Abkömmlingen von 10-(Aminoalkyl)-acridanen. Zerweck Werner, Ritter Heinrich, Kindler Horst, Nitz Rolf-Eberhard) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 957573, 7.02.57

Патентуется способ получения терапевтически ценных производных 10-(аминоалкил)-акриданов обработкой эфирами арилсульфокислот соединений 9,10-дигидроакридина, замещ. при N радикалом — RN(R′)(R″) [R — алкилен, R′ и R″ — алкилы, или —N(R′)(R″) является насыщ., в данном случае содержащим другой гетероатом, гетероциклич. остатком], причем акридановое кольцо может содержать другие заместители. Примеры: а) Смесь 56 ч. N-(диэтиламиноэтил)-акридана (I), 37,2 ч. метилового эфира *п*-толуолсульфокислоты (II) и 100 ч. C_6H_6 кипятят 2 часа, по охлаждении размешивают с 200 ч. ацетона (III); выпадающее масло закристаллизовывается, после перекристаллизации из III (с добавлением животного угля) получают 70 *г* (75,1% теоретич.) *п*-толуолсульфоната (акриданилэтил)-метилдиэтиламмония, т. пл. 134°, легко растворим в воде. б) 42 ч. N-(пиперидинэтил)-акридана (IV), 23 ч. II и 100 ч. толуола кипятят 5 час. и обрабатывают аналогично (а), получая *п*-толуолсульфонат (N-акриданилэтил)-метилпиперидиния, т. пл. 173° (из спирта + III). Аналогично получают четвертичные соли из I и метилового эфира бензолсульфокислоты, т. пл. 244° (из сп.) (водн. р-ры обладают голубой флуоресценцией), и из I и фенилового эфира бензосульфокислоты в декагидронафталине, т. пл. 114° (из III-петр. эф.), выход 77,8% теоретич. Патентуемые соединения применяют в качестве антигистаминов и при лечении бронхиальной астмы. Продукт примера (б) при спазме изолированного кишечника проявляет значительно более сильное спазмолитич. действие, чем известные хлоргидрат I и метилсульфат [(фенотиазинил-10[1])-2-пропил-1]-триметиламмония. I, т. кип. 170—180°/1 *мм*, т. пл. 55°, хлоргидрат, т. пл. 158°, получают действием NH_2Na на 9,10-дигидроакридин (V) и 1-диэтиламино-2-хлорэтан. Аналогично получают IV из V и N-(β-хлорэтил)-пиперидина. Н. Эвергетова

37252 П. Способ получения 6-галоид-2-арил-3-оксо-2,3-дигидропиридазинов. Дрюэ, Хюни, Ренжье, Штэлин (Verfahren zur Herstellung von 6-Halogen-2-aryl-3-oxo - 2,3-dihydro - pyridazinen. Druey Jean, Hüni Albrecht, Ringier Heinrich, Staehelin Alex) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 950287, 4.10.56

Патентуются производные 6-галоид-2-арил-I (I — 3-оксо-2,3-дигидропиридазин), обладающие жаропонижающим и аналгетич. действием, и способ их получения обработкой галоидирующими и в случае надобности дегидрирующими в-вами соединений 6-окси-2-арил-3-оксогидропиридазина, содержащих по крайней мере одну двойную связь, а именно: в положении 6 пиридазинового кольца, и по желанию заменой аминогруппой атома галоида в положении 5 получаемых соединений. Примеры. а) 100 *г* 6-окси-2-фенил-I и 750 *мл* $POCl_3$ нагревают 1 час на кипящей водяной бане, р-р выливают при размешивании на 5,5 *кг* льда, оставляют на 1 час на холоду, осадок фильтруют, промывают водой и получают 6-хлор-2-фенил-I, т. пл. 116—118° (из воды). Аналогично из 6-окси-2-(*п*-хлорфенил)-I и $POCl_3$ получен 6-хлор-2-(*п*-хлорфенил)-I, т. пл. 138—140° (из бзл.-петр. эф.); из 6-окси-2-фенил-4-(или 5)-метил-I и $POCl_3$ — 6-хлор-2-фенил-4-(или 5)-метил-I, т. пл. 136—137° (из абс. сп.); из 6-окси-2-фенил-I и PBr_5 — 6-бром-2-фенил-I, т. пл. 122—124° (из бзл.-петр. эф.); из 6-окси-5-хлор-2-фенил-I, и $POCl_3$ — 5,6-дихлор-2-фенил-I, т. пл. 138° (из циклогексана); из 6-окси-2-фенил-3-оксо-2,3,4,5-тетрагидропиридазина, PCl_5 и $POCl_3$ — 4,6-дихлор-2-фенил-I, т. пл. 111—112° (из CH_3OH); из 6-окси-2-нафтил-(2[1])-I и $POCl_3$ — 6-хлор-2-нафтил-(2[1])-I, т. пл. 155—156° (из сп.); из 6-окси-2-нафтил-(1[1])-I и $POCl_3$ — 6-хлор-2-нафтил-(1[1])-I, т. пл. 118—120° (из воды); из 6-окси-2-(*п*-толил)-I и $POCl_3$ — 6-хлор-2-(*п*-толил)-I, т. пл. 108—109° (из CH_3OH); из 6-окси-2-(*п*-нитрофенил)-I и $POCl_3$ — 6-хлор-2-(*п*-нитрофенил)-I, т. пл. 195—196° (из лед. CH_3COOH); из 6-окси-5-морфолин-2-фенил-I и $POCl_3$ — 6-хлор-5-морфолин-2-фенил-I, т. пл. 167° (из сп.); из 6-окси-5-пиперидин-2-фенил-I и $POCl_3$—6-хлор-5-пиперидин-2-фенил-I; из 2-фенил-5-бром-6-окси-I и PBr_5 — 2-фенил-5,6-дибром-I, т. пл. 140—142° (из CH_3OH); из 2-фенил-4-метил-6-окси-I и $POCl_3$ — 2-фенил-4-метил-6-хлор-I, т. пл. 133—134° (из CH_3OH); б) смесь 14,25 *г* 5,6-дихлор-2-фенил-I, 200 *мл* спирта и 9 *г* морфолина кипятят 4 часа; выделяющиеся при охлаждении кристаллы фильтруют, промывают водн. спиртом, кристаллизуют из спирта с животным углем и получают 6-хлор-5-морфолин-2-фенил-I, т. пл. 168—169°; аналогичным образом из 2-фенил-5,6-дибром-I получают 2-фенил-5-морфолин-6-бром-I, т. пл. 171,5—172,5°; из 5,6-дихлор-2-фенил-I и пиперидина — 6-хлор-5-пиперидин-2-фенил-I, т. пл. 118,5—119,5° (из сп.); из 5,6-дихлор-2-фенил-I и 30%-ного р-ра диметиламина 6-хлор-5-диметиламин-2-фенил-I, т. пл. 125—127° (из бзл.— изопропилового эфира); из 2-фенил-5,6-дибром-I — 2-фенил-5-диметиламин-6-бром-I, т. пл. 124,5—125,5°. Описано получение исходных в-в: 6-окси-2-фенил-I, т. пл. 272—274°, из малеинового ангидрида (II) и фенилгидразина (III); 6-окси-2-(*п*-хлорфенил)-I, т. пл. 280—282°, из *п*-хлор-III и II; 6-окси-5-хлор-2-фенил-I, т. пл. 270° (разл.), из хлор-II и III, 6-окси-2-нафтил-(2[1])-I, т. пл. 268—270°, из β-нафтилгидразина и II; 6-окси-2-нафтил-(1[1])-I, т. пл. 283—285° (разл.), из α-нафтилгидразина и II; 6-окси-2-(*п*-толил)-I, т. пл. 242—244°, из *п*-толилгидразина и II; 6-окси-2-(*п*-нитрофенил)-I, т. пл. 289—291°, из 6-окси-2-фенил-I и конц. HNO_3; 6-окси-5-морфолин-2-фенил-I, т. пл. 242,5—243°, из бром-II и III, и р-цией получаемого 6-окси-5-бром-2-фенил-I с морфолином; аналогично получают 6-окси-5-пиперидин-2-фенил-I, т. пл. 252—253°; 2-фенил-5-метил-6-окси-I, т. пл. 226—228°, и 2-фенил-4-метил-6-окси-I, т. пл. 168—169,5°, из III и цитраконового ангидрида (разделяют кристаллизацией из CH_3OH). Ю. Вендельштейн

37253 П. Производные N-оксипиридонов и способ их получения. Клаусон-Кос, Эльминг, Нильсен (Derivatives of N-hydroxy pyridones and process of production. Clauson-Kaas Niels K. F. W., Elming Niels, Nielsen Jorgen Tormod) [A/S Sadolin & Holmblad]. Пат. США 2748142, 29.05.56

Патентуются производные 1,5-диоксипиридона-2 (I), где R и R′ — H или низший алкил, R″ — алкил с 4—10 (предпочтительно 6) атомами C, и способ их получения по схеме: эфир 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуранкарбоновой-2 к-ты, замещенный в положениях 3 и 4 соответственно радикалами R и R′ (II) + R″MgBr (III) → 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуран, замещенный

I

в положениях 2, 3 и 4 соответственно радикалами R″CO, R и R′ (IV); IV + $NH_2OH \cdot HCl$ (V) → I. К 37,6 *г* метилового эфира II (алкил-CH_3, R = R′ — H) в 150 *мл* эфира прибавляют при —60° гриньяровский р-р, приготовленный из 36 *г* *н*-$C_6H_{13}Br$ и Mg в 70 *мл* эфира,

и обрабатывают при 5° 32 *мл* насыщ. р-ра NH_4Cl, получают IV (алкил — CH_3, R = R′ — H, R″ — *н*-C_6H_{13} (IVa), выход 9,1 *г*, т. кип. 157—159°/17 *мм*, $n^{25}D$ 1,448. Таким же образом, применяя III с иными значениями R″, получают аналоги IVa: 1) R″ — циклогексил (выход 32%, т. кип. 160—162°/14 *мм*, $n^{25}D$ 1,4732), 2) *н*-C_4H_9, 3) *н*-C_5H_{11}, 4) *н*-C_8H_{17}, 5) *н*-$C_{10}H_{21}$ и 6) C_6H_5. К р-ру 0,44 *г* V в 3 *мл* CH_3OH и 2,5 *мл* воды прибавляют р-р 1,21 *г* IVa в 3 *мл* CH_3OH, оставляют на 17 час., упаривают досуха в вакууме при 25°, остаток растворяют в 4 *мл* 20%-ного NH_4OH и извлекают эфиром; получают I, R = R′ — H, R″ — *н*-C_6H_{13}, выход ~12%, т. пл. 86—88° (из эф.). Аналогично получают I (R = R′ — H, R″ — циклогексил), выход 27%, т. пл. 180—182° (из эф.-CH_3OH). Препараты обладают антибактериальным действием. А. Травин

37254 П. Способ получения хлоргидрата 3,4-диокси-N-метилэфедрина. Ивао, Самэсима [Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 4417, 19.07.54

5 *г* 3,4-$(HO)_2C_6H_3COCH[N(CH_3)_2 \cdot HCl]CH_3$ в 60 *мл* спирта подвергают каталитич. восстановлению водородом в присутствии 0,2 *г* PrO_2; р-р фильтруют, отгоняют спирт и получают 4,2 *г* патентуемого в-ва, т. пл. 157—158,5°. Э. Тукачинская

37255 П. Четвертичные боргидриды пиперидиния и их получение. Гулд (Quaternary piperidinium borohydrides and their preparation. Gould Jack R.) [Reaction Motors, Inc.]. Пат. США 2765312, 2.10.56

Патентуются боргидриды N,N-дизамещ. пиперидиния, получаемые взаимодействием боргидридов щел. металлов с галоидалкилатами или галоидарилатами N-алкил- и N-арилпиперидина в водн. или водно-спирт. среде при т-ре от —30 до +50°. Продукт р-ции выделяют из р-ра прибавлением алкиламина или спирта, алкил которого содержит > 2 атомов С. В частности названы изопропиламин (I), бутиламин (II), изопропиловый спирт (III), смесь I со II или смесь I, II и III. Приготовленный известным способом 35%-ный водн. р-р фтористого N,N-диэтилпиперидиния (53 *г*) обрабатывают в течение 1 часа при 0° немного менее чем эквивалентным кол-вом $NaBH_4$, отделяют NaF и прибавляют 700 *мл* *изо*-$C_3H_7NH_2$ (I); получают 11,5 *г* боргидрида N,N-диэтилпиперидиния, который высушивают в течение 1 часа в вакууме при 110°/1,5 *мм*, растворяют в *изо*-C_3H_7OH, снова осаждают прибавлением I и высушивают в вакууме при 110°/1 *мм*. Аналогично получают боргидрид N-метил-N-этилпиперидиния. Препараты находят применение в медицине и в качестве ракетного горючего; являются сильными восстановителями. А. Травин

37256 П. Способ получения лактона (2-оксо-1,10-диалкил- 8 -окси-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-уксусной кислоты и его гомологов. Абэ, Харукава, Исикава, Мики, Цуно, Тога [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8024, 7.12.54

1 *г* *dl*-(2-оксо-1,10-диметил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-пропионовой к-ты (I) в 100 *мл* $CHCl_3$ и 0,8 *г* N-бромсукцинимида кипятят 1 час при электрич. свете, полученный продукт промывают водой и р-ром $NaHCO_3$, удаляют $CHCl_3$ и получают 10-окси-γ-пропиолактон — аналог I (*dl*-сантонин А), т. пл. 146°. Э. Т.

37257 П. Способ выделения глутаминовой кислоты. Огава, Аоки [Адзи на мото кабусики кайся]. Японск. пат. 3810, 6.06.55

Глутаминовую к-ту (I) получают из р-ров, содержащих пирролидон-α-карбоновую-α′-к-ту (II), извлечением циклич. органич. спиртом, после чего экстракт извлекают водой, нагревают с прибавлением к-ты или щелочи и выделяют I. Из 1 *л* гидролизата белковых в-в, содержащего 4% I, извлекают примеси 1 *л* крезола, затем нагревают 4 часа при 120° и pH 4, устанавливают на pH 3 и 3 раза извлекают 1 *л* $C_6H_5CH_2OH$, соединенные экстракты обрабатывают водой до полного удаления N-содержащих в-в из $C_6H_5CH_2OH$, водн. р-р упаривают до 200 *мл*, прибавляют HCl (к-ту) до 2 н. конц-ии, нагревают 1 час при 120°, устанавливают на pH 3,2, оставляют 16 час. стоять на холоду, отфильтровывают I, промывают равным кол-вом воды и сушат, получают 40,7 *г* I, выход 92%. Способ основан на превращении I при нагревании во II, легко растворимую в $C_6H_5CH_2OH$, и последующем гидролизе II в I. С. Петрова

37258 П. Способ получения гетероциклических продуктов конденсации и их солей. Шаль (Verfahren zur Herstellung von heterocyclischen Kondensationsprodukten und ihren Salzen. Schal Walter). Пат. ФРГ 936210, 7.12.55

Патентуется получение 1-(диалкоксибензил)-диалкоксиизохинолинов (I) по схеме: 2,3-диалкоксифенилуксусная к-та (II) + β-(диалкоксифенил)-β-метоксиэтиламин → β-(диалкоксифенил)- β -метоксиэтиламид II → I. Смесь 51,5 *г* β-(3,4-диметоксифенил)-β-метоксиэтиламина, 48,5 *г* II (алкил — CH_3) (IIa) и 117 *г* ксилола нагревают 8 час. при 141—143° (с отделением воды), отгоняют 51 *г* р-рителя и оставляют на 3 дня при периодич. размешивании; получают β-(3,4-диметоксифенил)-β-метоксиэтиламид IIa (III), выход 82% (неочищ.), т. пл. 111—112° (из CH_3OH). Аналогично получают 2,3-диметоксифенил-аналог III, т. пл. 91—93° (из CH_3OH). К смеси 750 *г* $POCl_3$ (или CH_3COCl) и 12,5 *г* PCl_5 прибавляют при ~20° 100 *г* III (по 10 *г* через каждые 10 мин.) попеременно с PCl_5 (6 порций по 2,5 *г*), оставляют при 20—32° на 45 час. при периодич. размешивании, отгоняют в вакууме, избыток $POCl_3$ (или CH_3COCl), остаток (~ 194 *г*) выливают в 750 *мл* воды, промывают C_6H_6 (375 *мл* × 2), обрабатывают углем и подщелачивают 45%-ным р-ром NaOH; получают 1-(2′3′-диметоксибензил)-6,7-диметоксиизохинолин, выход 90% (неочищ.), т. пл. 116—117° (из сп., после очистки через хлоргидрат, который получают обработкой р-ра основания в абс. спирте спирт. р-ром HCl). Аналогично (70 час., при 62°) получают 1-(2′,3′-диметоксибензил)-5,6-диметоксиизохинолин (Ia), т. пл. 126—127°. Кроме Ia, из реакционной смеси выделяют два гетероциклич. основания неустановленного строения с т. пл. 132° и 147—148°. Выделение и очистку Ia производят следующим образом: 5 *г* смеси оснований растворяют в 1 *г* абс. спирта и выпавший при охлаждении осадок кристаллизуют из 3,5-кратного кол-ва спирта; 2 *г* полученного таким образом основания растворяют в 1 *г* спирта, обрабатывают вычисленным кол-вом 37,5%-ного спирт. р-ра HCl; 1 *г* полученного кристаллич. хлоргидрата растворяют в 7 *мл* воды, обрабатывают 1,5 *г* 25%-ной HNO_3 и охлаждают; кристаллич. нитрат нагревают с разб. р-ром KOH и C_6H_6 и бензольный р-р упаривают. Препараты (основания и их соли) обладают спазмолитич. свойствами и могут применяться, кроме того, совместно с аналгетиками. А. Травин

37259 П. Способ получения новых растворителей (Procédé pour la préparation de nouveaux solvants) [F. Hoffmann-la Roche & Cie]. Франц. пат. 1116315, 7.05.56

Патентуемые р-рители получают этерификацией тетрагидрофурфурилового спирта (I) в присутствии основных катализаторов (напр., 0,1—0,5% NaOH) при 80—140° и атмосферном давлении, в среде N_2, окисью этилена (II) в мол. отношении от 1 : 1 до 1 : 4, причем непрореагировавшие пары II с примесью N_2 конденсируют и возвращают в замкнутый цикл; для выделения продукта р-ции катализатор нейтрализуют нелетучей минер. к-той, напр. H_3PO_4, трудно растворимую соль отделяют, а остаток подвергают дробной перегонке. В частности патентуются моно- и полиэтиленгликоле-

вые эфиры I. Получаемые бесцветные р-рителя смешиваются во всех отношениях с водой, и удобны для растворения многих лекарственных в-в, напр. ацетилсалициловой, этилфенилбарбитуровой, аллилизопропилбарбитуровой, *п*-аминосалициловой к-т, неогеспередина и т. п., и комбинации, напр., ацетилхолина с пиридил-3-карбинолом, причем устойчивые р-ры (водн. или безводн.) обладают миним. токсичностью при парентеральном применении, не вызывают раздражения в месте инъекции и не дают побочных фармакологич. р-ций. Примеры (в вес. ч.): а) Смесь 3060 ч. I и 12 ч. NaOH нагревают до 135° и пропускают при нормальном давлении и интенсивном размешивании 3960 ч. паров II; содержащих 3—6% N_2; непрореагировавшую II конденсируют и возвращают в испаритель; р-цию проводят до поглощения всего II, охлаждают до 50°, подкисляют 26 ч. H_3PO_4, предпочтительно разбавленной 52 ч. сырого полиэтиленгликолевого эфира I (от предыдущей операции), растирают 5 час. при 50° с 80 ч. измельченного мела, фильтруют, фильтрат перегоняют в глубоком вакууме и получают 5660 ч. смеси моно- и низших полиэтиленгликолевых эфиров I (главным образом ди- и триэфира), т. кип. 80—155° (0,02 *мм*, $n^{22}D$ 1,4592—1,4596. б) Аналогично «а», но с 1320 ч. II, получают моноэтиленгликолевый эфир I, т. кип. 80—85°/0,08 *мм* или 124—128°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4572. в) Аналогично «а», но с 2640 ч. II, получают диэтиленгликолевый эфир I, т. кип. 122°/0,02 *мм*, d_4^{20} 1,07832, хорошо смешивающийся с водой, спиртом, глицерином, пропиленгликолем или эфиром.

Ю. Вендельштейн

37260 П. **Способ получения оксима** (Verfahren zur Herstellung eines neuen Oxims) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 298336, 1.02.54 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 9, 6515 (англ.)]

Смесь 4 *г* 4,7-фенантролин-5,6-хинона (I), 3 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, 3,6 *г* безводн. CH_3COONa и 200 *мл* спирта кипятят 6 час., фильтруют в горячем виде, упаривают до 50 *мл* и охлаждают; получают монооксим I, т. пл. 250° (разл., из CH_3OH). Препарат обладает бактериостатич. свойствами и имеет терапевтич. применение.

А. Травин

37261 П. **Соль хлортеофиллина и диметиламинопропилхлорфентиазина. Гайо, Годешон** (Chlortheophylline salt of dimethylaminopropylchlor-phenthiazine. Gailliot Paul, Gaudechon Jacques) [Soc. des Usines Chimiques]. Пат. США 2734057, 7.02.56

Патентуемую соль 8-хлортеофиллина (I) и 10-(3[1]-диметиламинопропил)-хлорфентиазина (II), хлоргидрат которого плавится при 179—180°, а пикрат при 172 ± 173°, весьма активную при лечении утомления от работы или при укачивании (на море или в воздухе) получают кипячением I и II, взятого в теоретич. кол-ве или небольшом избытке в инертном органич. р-рителе (метаноле, спирте, водн. ацетоне или $CHCl_3$) или сплавлением экв. кол-в I и II при 50—100°. 24,8 *г* II (с указанной т. пл. хлоргидрата и пикрата) нагревают с обратным холодильником с р-ром 16,5 *г* I в 300 *мл* спирта в течение 1 часа; смесь обрабатывают углем, фильтруют горячей и выпаривают в вакууме досуха, постепенно повышая т-ру до 90°; получают 41,3 *г* соли, т. пл. ~100°. Аналогично получают соль I и II (хлоргидрат II с т. пл. 169—170°, пикрат, т. пл. 142—143°), обладающую меньшей активностью, но находящую клинич. применение.

Ю. Вендельштейн

37262 П. **Производные гидразида изоникотиновой кислоты. Йейл** (Derivatives of isonicotinic acid hydrazide. Yale Harry L.). [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2750388, 12.06.56

Патентуются производные гидразина (I) общей ф-лы RCONHNHC(CN)(R′)(R″), а также их соли (R — гетероциклич. радикал. напр., пиридил, фурил, тиенил, имидазолил или пиридил-1-оксид; каждый из R′ и R″ — H, алкил, оксиалкил, галоидалкил, моноциклич арил или R′ и R″ вместе образуют моноциклич. карбоциклич. кольцо), в частности N-изоникотиноил-N′-II [II — 1,1-диметилцианметил)-гидразин], N-(2-фуроил)-N′-II, N-(2-теноил)-N′-II, N-(изоникотиноил-1-оксид)-N′-II и N-(5-имидазолкарбоксил)-N′-II, обладающие высокой антитуберкулезной активностью при замечательно низкой токсичности и способ получения указанных соединений р-цией гидразона общей ф-лы RCO—NHN=C(R′)(R″) (значения R,R′ и R″ см. выше) с HCN и выделением из реакционной смеси. Примеры. а) Р-р 45 *г* ацетон-изоникотиноилгидразона в 250 *мл* жидкой HCN оставляют в закупоренном сосуде на 10 час. при 20°, отгоняют избыток HCN, вызывают кристаллизацию маслянистого остатка трением, сырой продукт кристаллизуют из ацетонитрила и получают 50 *г* N-изоникотиноил-N′-II, т. пл. 123—123,5°. Аналогично получен кристаллизацией сырого продукта из толуола (III) N-(2-фуроил)-N′-II, т. пл. 133—135°; N-(2-теноил)-N′-II, т. пл. 147—148° (из III); N-(изоникотиноил-1-оксид)-N′-II, т. пл. 150—151° (из изопропанола); N-изоникотиноил-N′-(циан-4-метилциклогексил)-I, т. пл. 159—161° (из III); N-изоникотиноил-N′-(1-циан-2-метилпропил)-I, т. пл. 142—143° (из III); N-изоникотинол-N′-(1-циантиациклогексил)-I, т. пл. 182—184° (из сп.); N-(5-имидазолкарбоксил)-N′-II; N-(5-имидазолкарбоксил)-N′-(1-цианциклогексил)-I; N-(5-имидазолкарбоксил)- N′-(1-циан-2-метилпропил)-I, N-(5-имидазолкарбоксил)-N′-(1-цианбензил)-I; N-изоникотиноил-N′-(1-циан-4-ацетамидобензил)-I; N-изоникотиноил-N′-цианглюкоз-I; N-изоникотиноил-N′-цианстрептомицин-I. При лечении туберкулеза и проказы препараты могут применяться перорально и парентерально в р-рах, суспензиях и в смесях с любыми совместимыми носителями. При лечении животных, напр. коров и птицы, препараты добавляют в кол-ве не менее 0,1% в корма.

Ю. Вендельштейн

37263 П. **Способ получения производных тропинона** (Process for the preparation of tropinone derivatives) [Sandoz, Ltd]. Англ. пат. 737419, 28.05.55

Производные тропинона общей ф-лы RN— —CH—CH₂—CH(OH)—CH—CH₂—CO—CH₂ (R—H, метил или этил) получают из яблочного диальдегида (I) обработкой NH_3 или аминами общей ф-лы $R'NH_2$ (R′ — метил или этил) и ацетондикарбоновой к-той (II) в присутствии буферных в-в при pH 3,5—9. Напр., слабокислый водн. р-р I прибавляют к р-ру II и NH_2CH_3 и для поддержания нужной величины pH прибавляют буфер (напр., Na-ацетат), оставляют стоять при ~20° или небольшом нагревании; затем р-р подщелачивают и 6-окситропинон извлекают не смешивающимся с водой органич. р-рителем (напр., эф. $CHCl_3$, C_6H_6 или толуолом). Слабокислый водн. р-р I (полученный гидролизом 2,5-диэтокси-3-окситетрагидрофурана) прибавляют к водн. р-ру, содержащему II, NH_2CH_3. HCl и Na-ацетат, величина pH которого в случае необходимости регулируется прибавлением разб. HCl или NaOH; реакционную смесь подщелачивают поташом, насыщают NaCl и извлекают $CHCl_3$, экстракт упаривают досуха и остаток кристаллизуют из смеси эфир — спирт, возможно, после перегонки. Обработкой полученного кетона водн. р-ром пикриновой к-ты и кристаллизацией из спирта выделяют соответствующий пикрат.

В. Уфимцев

37264 П. **Способ получения новых эфиров иохимбина. Цейле, Томе, Хюбнер** (Verfahren zur Herstellung von neuen Estern des Yohimbins. Zeile

Karl, Thomä Otto, Hübner Hugo) [C. H. Boehringer Sohn]. Пат. ФРГ 949471, 20.09. 56

Патентуются сложные эфиры, получаемые при взаимодействии иохимбина (I) и его солей с содержащими ароматич. цикл к-тами, их ангидридами и галоидангидридами. К р-ру 3,5 *г* **I** в 10 *г* безводн. пиридина прибавляют 0,6 *мл* C_6H_5COCl, оставляют на ~ 16 час., отделяют хлоргидрат **I**, промывают $CHCl_3$, объединенный фильтрат упаривают в вакууме, остаток извлекают эфиром, вытяжку фильтруют и затем упаривают, остаток промывают петр. эфиром, растворяют в эфире, фильтруют и упаривают; получают бензоат I, т. пл. 163°; хлоргидрат, т. пл. 282°. В близких условиях из I и хлорангидрида 3,4,5-триметоксибензойной к-ты и из I и хлорангидрида изоникотиновой к-ты получают 3,4,5-триметоксибензоат **I** (**II**), изоникотинат I с т-рой плавления соответственно 120 и 151°. Препараты отличаются от **I** низкой токсичностью (LD_{50} 1,5 *г/кг*, на белых мышах при введении внутрь) и интенсивным адренолитич. действием; как адренолитик II в 5—6 раз более активен, чем **I**.

А. Травин

37265 П. Способ перевода флавоновых глюкозидов, содержащих оксигруппы в аглюконовой части молекулы, в растворимую в воде форму. Суго [Тайсё сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2776, 25.04.55

Для превращения флавоновых глюкозидов (ФГ), содержащих оксигруппы в аглюконовой части молекулы, в растворимую в воде форму (РФГ), ФГ обрабатывают р-ром NaOH для замещения атома Н оксигруппы на Na, высушенную Na-соль ФГ суспендируют в безводн. CCl_4, прибавляют р-р PCl_5 в безводн. CCl_4, продукт р-ции разлагают рассчитанным кол-вом холодной воды, после чего полученную клейкую, вязкую массу растворяют в большом кол-ве воды, обесцвечивают активированным углем, фильтруют и фильтрат упаривают в вакууме, обработкой остатка безводн. ацетоном или абс. спиртом выделяют РФГ, являющуюся фосфорнокислым эфиром ФГ. 50 *г* Na_2-соли гесперидина суспендируют в безводн. CCl_4, при охлаждении и перемешивании прибавляют р-р 50 *г* PCl_5 в безводн. CCl_4, по окончании р-ции при охлаждении прибавляют 17 *мл* воды, декантируют жидкость от вязкого остатка, который растворяют в большом кол-ве воды, р-р обрабатывают активированным углем, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, обработкой остатка ацетоном и кристаллизацией бледно-желтых кристаллов из ацетона выделяют РФГ, выход 90%, т. пл. 150—160°. Аналогично из 70 *г* Na_4-соли рутина, 90 *г* PCl_5 и 32 *мл* воды (для разложения) получают РФГ, выход 93%, т. пл. 172—178° (из абс. сп.); из 57 *г* Na_5-соли мирицитрина, 115 *г* PCl_5 и 55 *мл* воды (для разложения) получают РФГ, выход 90%, т. пл. 205° (из абс. сп.).

С. Петрова

37266 П. Способ получения соединений ряда витамина А. Поммер, Виттиг (Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Vitamin-A-Reihe. Pommer Horst, Wittig Georg) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 951212, 25.10.56

Патентуется способ получения соединений ряда витамина А (I) превращением галоидного β-циклогеранила с помощью фосфина, особенно трифенилфосфина (II), в четвертичный галоидный фосфоний, из последнего с помощью эквивалентного кол-ва щел. органич. соединения, щел. или щел.-зем. амида или алкоголята получают трифенил-β-циклогеранилиденфосфин (III), а затем на III действуют альдегидом, общей ф-лы $O{=}CHC(CH_3){=}CHCH{=}CHC(CH_3){=}CHR$ (R—CH_3, CH_2OH, CH_2OR', COOH или COOR′, где R′ — алкил, арил или ацил) и отделением образующейся в качестве побочного продукта окиси фосфина. **Примеры** (в вес. ч.). а) 50 ч. бромистого трифенил-β-циклогеранилфосфония (IV) (полученного р-цией бромистого β-циклогеранила с эквимолекулярным кол-вом II) превращают в III в р-ре в 250 ч. абс. эфира в среде N_2 с помощью фенил-Li, к р-ру быстро прибавляют при размешивании и 20°, 15 ч. изодегидроцитраля (V) (т. кип. 125—128°/13 *мм*), смесь кипятят 2 часа, охлаждают, отфильтровывают выпавшую окись трифенилфосфина (VI), эфир выпаривают, остаток фракционируют и получают 13,5—16,5 ч. чистого аксерофтена, т. кип. 142°/0,01 *мм*, максимум поглощения (МП) в гексане при 323—324 *мμ* (ε = 42 000), с $SbCl_3$ в $CHCl_3$, красно-фиолетовое окрашивание. б) Р-р 50 ч. **IV** в 250 ч. диметилформамида быстро приливают при 20° к р-ру 2,3 ч. Na в 75 ч. абс. спирта, через несколько минут прибавляют 15 ч. **V**, не давая подниматься т-ре > 30°, размешивают 5 час., р-ритель отгоняют в вакууме, к остатку прибавляют петр. эфир, фильтруют через колонку с Al_2O_3, р-ритель отгоняют. остаток фракционируют и получают 14 ч. аксерофтена, т. кип. 141—142°/0,01 *мм*. в) Р-р 25 ч. **IV** в 20 ч. диметилформамида прибавляют при 20° и размешивании к суспензии 2,4 ч. ацетилида Na в 40 ч. абс. эфира, причем тотчас образуется **III**; размешивают 1 час при 20° и быстро прибавляют суспензию 9,5 ч. этилового эфира 2,6-диметил-2,4,6-гептатриен-1-ал-7-карбоновой к-ты (т. пл. 78°) в 30 ч. абс. эфира, причем т-ра поднимается до 32°, размешивают 2 часа, прибавляют 50 ч. петр. эфира, взбалтывают с 10%-ным р-ром H_3PO_4, эфирный — петр. эфирный слой промывают водой, сушат Na_2SO_4 и выдерживают 12 час. при —5°; **VI** удаляют фильтрованием, фильтрат упаривают в вакууме в токе N_2, остаток освобождают от низкокипящих частей при 0,001 *мм* и т-ре бани 110° и получают 14 ч. почти чистого эфира I-кислоты, МП при 353 *мμ* (ε = 30 000 в CH_3OH). При омылении эфира обычным способом получают 10,1 ч. I-кислоты, т. пл. 181—182° (из CH_3OH). Из маточника выделяют небольшое кол-во *цис*-I-кислоты, т. пл. 143—144°.

Ю. Вендельштейн

37267 П. Способ получения производного аневрина. Цима, Гётман (Verfahren zur Herstellung eines Aneurinabkömmlings. Zima Otto, Göttmann Georg) [E. Merck A.-G.]. Пат. ФРГ 949468, 20.09.56

Патентуется способ окисления кокарбоксилазы (I) при помощи галоидов или H_2O_2 в щел. среде. К р-ру 26 *г* **I** в 150 *мл* воды прибавляют при —5° р-р 20 *г* NaOH в 25 *мл* воды и 150 *мл* CH_3OH, пропускают при той же т-ре 3,55 *г* Cl_2, оставляют на 15 мин., прибавляют 5 *л* ацетона, декантируют, осадок суспендируют в 450 *мл* CH_3OH, пропускают ток HCl до кислой (на конго) р-ции и фильтрат размешивают с 5 *л* ацетона; получают хлоргидрат соответствующего **I** дисульфида (**II**). Описано аналогичное получение **II** с применением Br_2 и H_2O_2 в качестве окислителя. Предполагают, что полученный продукт представляет собой активную форму природного витамина B_1.

А. Травин

37268 П. Способ получения производных витамина B_1. Мацукава, Кавасаки [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6432, 9.10.54

S-алкил (или аралкил)-меркаптопроизводные витамина B_1 общей ф-лы (I) $H_2NC{=}N{-}C(CH_3){=}N{-}CH{=}C{-}$ (кольцо замыкается связью между C и C) $CH_2N(CHO)C(CH_3){=}C(CH_2CH_2OR)SSR'$ (R — ацил; R′ — алкил или аралкил) получают алкил (или аралкил) меркаптированием сложных эфиров витамина B_1. К р-ру 1,5 ч. бромгидрата бензоил-витамина B_1 (**IIa**; II — бензоил-витамин B_1) в 15 ч. воды прибавляют 3,5 ч. 10%-ного водн. р-ра NaOH, а затем р-р 2 ч. пропилтиосульфата Na (**III**) в 5 ч. воды, оставляют несколько часов стоять, кристаллы отфильтровывают, промывают водой и кристаллизацией из смеси C_6H_6 с петр. эфиром выделяют 1,1 ч. пропилмеркапто-II, палочки, т. пл. 89—90°. Аналогично получают следую-

щие I (указаны кол-ва основных исходных в-в, кол-во полученного I, форма кристаллов и т-ра плавления в °С): 1,5 ч. **IIa** и 2 ч. изоамилтиосульфата Na (**IV**), 1,1 ч. изоамилмеркапто-II, палочки, 91—92; 1 ч. **IIa** и 1 ч. аллилтиосульфата Na (**V**), 0,7 ч. аллилмеркапто-II, палочки, 114—115; 1,5 ч. **IIa** и 1,5 ч. метилтиосульфата Na (**VI**), 1,1 ч. метилмеркапто-**II**, палочки, 78—80; 1,5 ч. **IIa** и 1,5 ч. этилтиосульфата Na (**VII**), 1,1 ч. этилмеркапто-II, палочки, 77—78; 1,5 ч. **IIa** и 1,5 ч. бутилтиосульфата Na (**VIII**), 1,2 ч. бутилмеркапто-**II**, палочки, 86—87; 1,5 ч. **IIa** и 1,5 ч. изобутилтиосульфата Na (**IX**), 1,2 ч. изобутилмеркапто-**II**, палочки, 113—114; 1,5 ч. **IIa** и 1,5 ч. бензилтиосульфата Na (**X**), 1,4 ч. бензилмеркапто-**II**, —, 143—144; 1,5 ч. бромгидрата ацетил-витамина B_1 (**XIa**; ацетил-витамин B_1 — **XI**) и 1,5 ч. **VI**, 0,2 ч. метилмеркапто-**XI**, палочки, 112—113; 1,5 ч. **XIa** и 1,5 ч **VII**, 0,2 ч. этилмеркапто-**XI**, —, 109—110; 1,5 ч. **XIa** и 1,5 ч. **III**, 0,3 ч. пропилмеркапто-XI, —, 93—94; 1,5 ч. **XIa** и 1,5 ч. **VIII**, 0,3 ч. бутилмеркапто-XI, —, 107—108; 1,5 ч. **XIa** и 1,5 ч. **IX**, 0,3 ч. изобутилмеркапто-XI, —, 89—90; 1,5 ч. **XIa** и 1,5 ч. **IV**, 0,3 ч. изоамилмеркапто-XI, —, 102—103; 1,5 ч. **XIa** и 1,5 ч. V, 0,2 ч. аллилмеркапто-**XI**, —, 109—100; 1,5 ч. XIa и 1,5 ч. **X**, 0,3 ч. бензилмеркапто-**XI**, —, 127—128; 1,5 ч. бромгидрата пропионил-витамина B_1 (**XIIa**; пропионил-витамин B_1 — **XII**) и 1,5 ч. **VI**, 0,45 ч. метилмеркапто-XII, —, 84—85 (из смеси эфира и петр. эф.); 1,5 ч. **XIIa** и 1,5 ч. **VII**, 0,5 ч. этилмеркапто-**XII**, —, 93—94; 1,5 ч. **XIIa** и 1,5 ч. **III**, 0,5 ч. пропилмеркапто-XII, —, 59—60; 1,5 ч. **XIIa** и 1,5 ч. **VIII**, 0,6 ч. бутилмеркапто-XII, —, 56—58; 1,5 ч. **XIIa** и 1,5 ч. **IX**, 0,6 ч. изобутилмеркапто-XII, —, 69—70; 1,5 ч. **XIIa** и 1,5 ч. IV, 0,6 ч. изоамилмеркапто-**XII**, —, 68—70; 1,5 ч. **XIIa** и 1,5 ч. V, 0,5 ч. аллилмеркапто-**XII**, —, 82—83; 1,5 ч. XIIa и 1,5 ч. X, 0,7 ч. бензилмеркапто-**XII**, —, 136—137 (разл.). К р-ру 1,3 ч. **IIa** в 10 ч. воды прибавляют 0,25 ч. метилового эфира метилтиосульфиновой к-ты (XIII) и 10%-ный р-р NaOH до pH 8, нагревают 30 мин. при 50—60° до исчезновения тиохромовой р-ции, упариванием в вакууме выделяют кристаллизующееся масло, которое отфильтровывают после затвердевания, растворяют в разб. HCl, обесцвечивают активированным углем (У) и нейтр-цией $NaHCO_3$ выделяют 1 ч. метилмеркапто-II. Аналогично из 1,3 ч. XIa и 0,4 ч. **XIII** (~1 часа, 30—40°) получают 0,2 ч. метилмеркапто-XI. К р-ру 2,5 ч. **IIa** в 100 ч. 50%-ного спирта прибавляют 0,75 ч. пропилового эфира пропилтиосульфиновой к-ты (**XIV**) и 10%-ный р-р NaOH до pH 8, нагревают при 50—60° до исчезновения тихромовой р-ции, упариванием в вакууме выделяют масло, которое извлекают этилацетатом, обесцвечивают У, удаляют р-ритель в вакууме, масло растворяют разб. HCl, обесцвечивают У и нейтр-цией насыщ. р-ром $NaHCO_3$ выделяют 1,5 ч. пропилмеркапто-**II**. Аналогично получают следующие I (указаны кол-ва основных исходных в-в и кол-во полученного I): 1,3 ч. **IIa** и 0,3 ч. этилового эфира этилтиосульфиновой к-ты (**XV**), 1 ч. этилмеркапто-II; 1,3 ч. **IIa** и 0,45 ч. бутилового эфира бутилтиосульфиновой к-ты (**XVI**), 1 ч. бутилмеркапто-II; 1,3 ч. **IIa** и 0,45 ч. изобутилового эфира изобутилтиосульфиновой к-ты (**XVII**), 1 ч. изобутилмеркапто-II; 1,3 ч. **IIa** и 0,5 ч. изоамилового эфира изоамилтиосульфиновой к-ты (**XVIII**), 1 ч. изоамилмеркапто-II; 2,5 ч. **IIa** и 0,75 ч. аллилового эфира аллилтиосульфиновой к-ты (**XIX**), аллилмеркапто-II; 1,3 ч. **XIa** и 0,4 ч. **XV**, 0,3 ч. этилмеркапто-**XI**; 1,3 ч. XIa и 0,45 ч. **XIV**, 0,3 ч. пропилмеркапто-**XI**; 1,3 ч. **XIa** и 0,55 ч. **XVI**, 0,4 ч. бутилмеркапто-**XI**; 1,3 ч. **XIa** и 0,55 ч. **XVII**, 0,4 ч. изобутилмеркапто-**XI**; 1, 3 ч. **XIa** и 0,65 ч. **XVIII**, 0,4 ч. изоамилмеркапто-**XI**; 1,3 ч. **XIa** и 0,45 ч. **XIX**, 0,3 ч. аллилмеркапто-**XI**; 1,3 ч. **XIIa** и 0,4 ч. XIII, 0,2 ч. метилмеркапто-**XII**; 1,3 ч. **XIIa** и 0,4 ч. **XV**, 0,2 ч. этилмеркапто-**XII**; 1,3 ч. **XIIa** и 0,45 ч. **XIV**, 0,3 ч. пропилмеркапто-**XII**; 1,3 ч. **XIIa** и 0,55 ч. **XVI**, 0,5 ч. бутилмеркапто-**XII**; 1,3 ч. **XIIa** и 0,55 ч. **XVII**, 0,5 ч. изобутилмеркапто-**XII**; 1,3 ч. **XIIa** и 0,65 ч. **XVIII**, 0,5 ч. изоамилмеркапто-**XII**; 1,3 ч. **XIIa** и 0,45 ч. **XIX**, 0,4 ч. аллилмеркапто-**XII**. К р-ру 1,5 ч. **IIa** в 30 ч. воды прибавляют 3,5 ч. 10%-ного р-ра NaOH и в течение 2 час. при охлаждении р-р 0,4 *г* хлорангидрида метилсульфеновой к-ты (**XX**) в 30 ч. эфира, упаривают в вакууме, оставшееся масло извлекают этилацетатом, сушат и удалением р-рителя в вакууме выделяют масло, которое растворяют в разб. HCl, обесцвечивают У и нейтр-цией насыщ. р-ром $NaHCO_3$ выделяют 0,7 ч. метилмеркапто-**II**. Аналогично из 1,5 ч. **XIa** и 0,4 ч. **XX** получают 0,2 ч. метилмеркапто-**XI**, а из 1,5 ч. **XIIa** и 0,4 ч. **XX** — 0,3 ч. метилмеркапто-**XII**.

С. Петрова

37269 П. Способ получения продуктов с активностью против злокачественной анемии. Денкуолтер, Хьюи, Киотош (Verfahren zur Gewinnung von antiperniciös wirksamen Produkten. Denkewalter Robert George, Hughey George Baisden, Kutosh Stephen) [Merck & Co., Inc.]. Пат. ФРГ 964090, 16.05.57

Патентуется способ получения продуктов, активных против злокачественной анемии, напр. витамина B_{12} (**I**) и подобных **I** в-в адсорбцией последних из водн. р-ров, напр. из культуральных жидкостей (КЖ), твердым 2,4,5-трихлорфенолом (**II**) и обработкой адсорбата водой и не смешивающейся с водой органич. жидкостью (напр., CCl_4), растворяющей **II** и не растворяющей активные в-ва, с последующим разделением 2 фаз — неводн., содержащей **II**, и водн., содержащей активные в-ва. Вариант способа: адсорбат растворяют в ацетоне (**III**), р-р обрабатывают смесью воды и CCl_4. Способ основан на избирательной адсорбции **II** из КЖ **I** и подобных ему в-в, причем для обработки 500 ч. КЖ расходуют 1 ч. твердого **II**, в то время как при обычных способах экстракции **I** на 5 ч. КЖ расходуют 1 ч. р-рителя; способ проще обычного и позволяет избегать затруднения при разделении легко эмульгирующихся жидкостей. Пример. КЖ, полученную ферментацией водн. питательной среды культурой *Streptomyces griseus*, образующей гризеин и **I**, фильтруют и подкисляют HCl до pH 4, после чего пропускают со скоростью 700—800 *мл/мин* (всего 850,5 *л* КЖ) через колонку диам. ~7,6 *см* и высотой ~4,57 *м*, наполненную твердыми шариками **II** (полученными выливанием 6 *кг* расплавленного **II** в холодную воду при размешивании). Оставшуюся в колонке КЖ вымывают водой, а адсорбат растворяют в 3 *л* **III**, к р-ру прибавляют 36 *л* CCl_4 и 3 *л* воды; водн. слой отделяют, органич. слой промывают 3 *л* воды, из органич. слоя отгоняют CCl_4, остающийся **II** применяют снова, а водн. слой и промывную воду насыщают $(NH_4)_2SO_4$ и дважды экстрагируют бензиловым спиртом (300 *мл*); объединенные экстракты хроматографируют, осаждают и перерабатывают на чистый **I**.

Ю. Вендельштейн

37270 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 724146, 16.02.55

Эфиры 3-кетобиснор-4-холендиола-11α,22 (**I**) получают р-цией **I** с ацилирующим агентом, напр. кетеном, кетенами некоторых к-т, к-той, ангидридом или хлорангидридом к-ты, причем образуются 22-моноэфиры и 11α, 22-диэфиры. В примерах описано применение в качестве ацилирующих агентов уксусного и пропионового ангидрида, хлорангидрида β-циклопентилпропионовой к-ты, хлористого бензоила и каприлового ангидрида. Можно применять другие ацилирующие в-ва, содержащие до 8 атомов С; I получают окисле-

нием 3-кетобиснор-4-холинала-22 с помощью культуры *Rhizopus nigricans*. Ю. Вендельштейн

37271 П. Способ получения Δ^4-прегнен-11α, 21-диолдионов-3,20 и промежуточных продуктов. Джерасси, Розенкранц (Process for producing Δ^4-pregnen-11α, 21-diol-3,20-diones and intermediate therefor. Djerassi Carl, Rosenkranz George) [American Syntex Inc.]. Пат. США 2735855, 21.02.56

Для получения Δ^4-прегнен-11α,21-диолдиона-3,20 (I), эфиров I и низших жирных к-т или бензойной к-ты, напр. 11,21-диацетата-I, аллопрегнан-11α,21-диолдион-3,20 (II) или эфиры II и низших жирных к-т или бензойной к-ты, напр. 11,21-диацетат-II, вводят в р-цию с ~2 молярными эквивалентами Br, образующееся 2,4-дибромпроизводное, напр. диацетат 2,4-дибром-II, обрабатывают йодидом щел. металла в присутствии низшего алифатич. кетона. Получаемое 2-йод-Δ^4-производное дейодируют с помощью $CrCl_2$, $NaHSO_3$, третичного амина или скелетного Ni. Патентуемый I и его производные обладают терапевтич. активностью гормона, особенно активностью, характерной для адренокортикостероидов. Примеры. 1) К р-ру 1 *г* диацетата II в 60 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 3 капли 4 н. HBr в CH_3COOH и р-р 1,05 молярного эквивалента Br в CH_3COOH при размешивании; после обесцвечивания р-р разбавляют водой, осадок промывают водой, сушат и получают диацетат 2-бром-II (III). 2) Р-р 1 *г* III в 7 *мл* γ-коллидина (можно заменить 2,6-лутидином) кипятят 45 мин., охлаждают, осадок (бромгидрат γ-коллидина) отделяют, промывают эфиром, фильтрат промывают разб. HCl, р-ром соды и водой, сушат и выпаривают досуха; остаток для очистки растворяют в смеси бензол-гексана, пропускают через колонку с 3 *г* Al_2O_3, промытого этилацетатом (IV), и кристаллизуют из IV, получают диацетат V (V — Δ'-аллопрегнен-11α,21-диолдион-3,20). Омыление диацетата V проводят кипячением в течение 1 часа с 1%-ным спирт. р-ром KOH. Ацетилирование V 1,1 моля уксусного ангидрида при —10° в пиридине в течение 2 дней дает моноацетат-V. 3) Р-р 1 *г* III, 0,75 *г* хлоргидрата семикарбазида и 0,8 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ (в 0,5 *мл* воды) в 150 *мл* CH_3COOH нагревают 2 часа при 60° в среде N_2, прибавляют 10 *мл* пировиноградной к-ты (VI), 3 *г* ацетата Na и 20 *мл* воды, нагревают 2 часа при 75°, прибавляют еще 4 *мл* VI, оставляют на ~16 час., разбавляют водой, осадок извлекают $CHCl_3$, промывают р-ром $NaHCO_3$ и водой, сушат и, выпаривают досуха, получают диацетат-V. 4) Вариант получения диацетата V из III, 2,4-динитрофенилгидразина и VI. 5) Аналогично (1), но с р-ром двух мол. эквивалентов Br получают диацетат 2,2'-дибром-II, который перегруппировывают в диацетат 2,4-дибром-II. 6) Р-р диацетата 2,4-дибром-II в 8 *мл* коллидина кипятят 40 мин., затем обрабатывают по (2) и кристаллизуют из IV диацетат $\Delta^{1,4}$-прегнадиен-11α, 21-диолдиона-3,20, омыление которого и моноацетилирование свободного диона проводят по (2). 7 Р-р 3 *г* диацетата 2,4-дибром-II в 100 *мл* ацетона (или метилэтилкетона) кипятят 20 час. с 3,3 *г* NaJ, разбавляют эфиром, промывают р-ром тиосульфата Na, $NaHCO_3$, водой, сушат и выпаривают в вакууме, получают диацетат 2-йод-I. 8) Р-р 1,5 *г* диацетата 2-йод-I в 200 *мл* ацетона смешивают с р-ром $CrCl_2$, полученного из 11 *г* $CrCl_3$, оставляют при 20° на 15 мин., разбавляют водой, экстрагируют эфиром, промывают р-ром $NaHCO_3$, водой, сушат, выпаривают до небольшого объема, продукт кристаллизуют из смеси гексана-ацетона, получают диацетат-I, т. пл. 148—150°, $[\alpha]D$ +158° (хлф.); омыление диацетата в I и моноацетилирование I по (2). 9) 1 *г* диацетата 2-йод-I кипятят 30 мин. с 10 *мл* коллидина (или 2,6-лутидина или диметиланилина) и после соответствующей обработки получают I. Ю. В.

37272 П. Способ получения $\Delta^{20,23}$-21-бромхоладиена (Verfahren zur Herstellung von $\Delta^{20,23}$-21-Bromcholadienen) [Ciba A.-G.]. Австр. пат. 182482, 11.07.55 [Chem. Zbl., 1956, 127, № 12, 3380 (нем.)]

Доп. к пат. США 2650930 (РЖХим, 1955, 44435). Предложен способ получения $\Delta^{20,23}$-3α,9α-эпокси-11-кето-12,21-дибром-24,24-дифенилхоладиена (т. пл. 225°), основанный на взаимодействии Δ^{23}-3α-ацетокси-11-кето-12-бром-24,24-дифенилхолена с N-бромсукцинимидом. А. Травин

37273 П. 10,13-диметил-17-ацетилпергидро-15Н-циклопента[а]-фенантрендиона-2,3. Бергстром (10,13-dimethyl-17-acetyl-perhydro-15H-cyclopento [a] phenanthrene-2,3-dione. Bergstrom Clarence) [G. D. Searle and Co.]. Пат. США 2748150, 29.05.56

Взаимодействие 2-бромаллопрегнандиона-3,20 (I) с вторичными аминами алифатич. или гетероциклич. ряда в присутствии воды приводит к равновесной смеси аллопрегнантриона-2,3,20 (II), 3-оксиаллопрегнандиона-2,20 (III) и 2-оксиаллопрегнандиона-3,20 (IV), в которой преобладает III. Смесь II—IV получают также из 2-(*n*-диметиламинофенил)-иминоксида аллопрегнандиона-3,20 (V), образующегося при р-ции $4-(CH_3)_2NC_6H_4NO$ (VI) с пиридиниевой солью I (VII) (см. J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1333). Смесь 100 *г* I, 860 *г* пиперидина (VIII) и 5 *г* воды нагревают 9 час. при ~100°, оставляют на 15 час. при ~20°, упаривают пиперидин под N_2, остаток обрабатывают 220 *г* горячего петр. эфира, отделяют бромгидрат VIII, фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в C_6H_6, промывают 1 н. HCl и водой, высушивают, упаривают и очищают хроматографией на силикагеле; получают смесь II—IV, т. пл. 204—207° (из бутанона). Охлажденную льдом смесь 2,874 *кг* VII, 909 *г* VI, 3 *кг* спирта и 5,7 *кг* $CHCl_3$ обрабатывают 2,4 *кг* 2,8 н. р-ра NaOH, размешивают 4 часа при ~20° и упаривают до ~4 *кг*; получают V, т. пл. ~201—202°, $[\alpha]D$ +404° (c = 0,167, хлф.). Смесь 5 *г* V, 1030 *г* 2 н. HCl и 880 *г* C_6H_6 размешивают 1 час под N_2, бензольный слой промывают водой с 20%-ным р-ром KOH, отделяют фильтрованием осадок енолята, промывают C_6H_6, суспензию в C_6H_6 обрабатывают 1 н. HCl, бензольный р-р сушат, удаляют C_6H_6 и получают смесь II—IV. Препарат имеет терапевтич. применение при болезнях, связанных с нарушениями адренокортикоидного равновесия. А. Травин

37274 П. Эфиры фуран-2-карбоновой кислоты 20,21-кетолов ряда прегнана. Мишер, Виланд (Furane-2-carboxylic acid esters of 20 : 21-ketols of the pregnane series. Miescher Karl, Wieland Peter) [Ciba Pharmaceutical Products, Inc.]. Пат. США 2734056, 7.02.56

Патентуемые эфиры фуран-2-карбоновой к-ты (I) 20-кето-21-оксипрегненов обладают значительно более низким порогом и более продолжительным терапевтич. действием, чем соответствующие ацетокси- и бензоилоксипроизводные. Указанные эфиры получают: а) р-цией I или ее галоидангидридов, эфиров или ангидрида с соответствующими 20,21-кетолами ряда прегнена в присутствии или отсутствие конденсирующих в-в; б) р-цией I или ее солей с реакционноспособными эфирами 20,21-кетолов, особенно с таковыми гидрогалоидных к-т и в) исходя из I и 21-диазокетонов ряда прегнана. Патентуются Δ^4-3,20-дикето-21-фуроил-(2)-оксипрегнен (II), Δ^4-3,20-дикето-17α-окси-21-фуроил-(2)-оксипрегнен (III) и Δ^2-3,11,20-трикето-17α-окси-21-фуроил-(2)-оксипрегнен (IV). Примеры. 1) 2 вес. ч. дезоксикортикостерона растворяют в 5 объемн. ч. абс. пиридина, обрабатывают при низкой т-ре (лед + + соль) 2 объемн. ч. хлорангидрида I, оставляют на 40 час. при —15° и осаждают водой со льдом II, т. пл. 178, 5—179,5° (из метанол-ацетона), $[\alpha]^{21}D$ +208° ±

(c = 1,00 в хлф.). 2) К 2 вес. ч. Δ^5-3β-окси-20-кето-21-диазопрегнена и 20 объемн. ч. ксилола прибавляют 5 вес. ч. I и нагревают до прекращения выделения N_2, обрабатывают эфиром, промывают разб. водн. р-ром соды и водой, после сушки Na_2SO_4 и фильтрования р-рители удаляют в вакууме, полученный 21-фуроат Δ^5-20-кето-3β,21-диоксипрегнена окисляют циклогексаноном и изопропилатом Al и получают **II**. 3) К смеси 1 вес. ч. Δ^4-3,20-дикето-21-хлорпрегнена и 50 объемн. ч. ацетона прибавляют 1 вес. ч. тонко измельченной Na-соли I, кипятят 10 час., обрабатывают $CHCl_3$, эфиром и водой, промывают, сушат, удаляют р-ритель и кристаллизуют **II** из метанол-ацетона. 4) Аналогично (1) из 1 вес. ч. Δ^4-3,11,20-трикето-17α,21-диоксипрегнена в 10 объемн. ч. безводн. пиридина и 2 объемн. ч. хлорангидрида I получают **IV**, т. пл. 255—257° (из сп.-хлф.), $[\alpha]^{20}D$ +242° ± 6° (c = 0,544 в хлф.). 5) Аналогично (4) из Δ^4-3,20-дикето-17α,21-диоксипрегнена получают **III**, т. пл. 223—223,5° (из сп.-хлф.). $[\alpha]^{20}D$ +182° ± 4° (c = 0,900 в хлф.). Ю. Вендельштейн

37275 П. **Способ получения 17β-ацилоксиандростан-3,6-диона.** Эпстейн, Ли (Process for the production of 17β-acyloxyandrostane-3,6-dione. Eppstein Samuel H., Leigh Hazel Marian) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2742486, 17.04.56

Предложен способ получения 17β-ацилоксиандростан-3,6-дионов (I) из 6β-окситестостерона (II) посредством избирательного ацилирования 17β-оксигруппы с одновременным превращением Δ^6-6β-оксигруппировки в 6-кетогруппу. Р-цию осуществляют в безводн. условиях при 15—80°, в отсутствие р-рителя (если применяемая для ацилирования органич. к-та жидкая), или с инертным органич. р-рителем (если к-та твердая), с добавлением сильных кислых катализаторов в том случае, когда ацилирующие к-ты имеют pKa > 2. К 120 *л* культуры *Rhizopus reflexus*, полученной после 24-часовой ферментации на среде, содержащей в 1 *л* 20 *г* «едамина», 3 *г* кукурузного отвара и 50 *г* глюкозы, прибавляют р-р 60 *г* тестостерона в 1 *л* абс. спирта, ферментируют 24 часа при 28° со скоростью аэрации 6,3—7 ммоля O_2 на 1 *л* Na_2SO_3, фильтруют, промывают мицелий ацетоном и CH_2Cl_2, объединенный с промывной жидкостью фильтрат извлекают CH_2Cl_2, экстракт промывают р-ром $NaHCO_3$ и водой, высушивают и упаривают; получают **II**, т. пл. 216—220° (из этилацетата). К р-ру 10 *мг* **II** в 1 *мл* CH_3COOH прибавляют 2 капли 10%-ного р-ра H_2SO_4 в CH_3COOH, оставляют на 24 часа при ~20°, подщелачивают р-ром Na_2CO_3, насыщают NaCl и извлекают этилацетатом (10 *мл* × 3); получают **I** (ацил-CH_3CO), т. пл. 185—186°. Вместо H_2SO_4. в качестве катализатора применяют также HCl (газ), *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и $C_6H_4SO_3H$. Аналогично получают **I** с остатками пропионовой, масляной и β-циклопентилпропионовой к-т.

А. Травин

37276 П. **Превращение дигидрокверцетина в кверцетин.** Керт (Converting dihydroquercetin to quercetin. Kurth Ervin F.) [State of Oregon, acting by and through the Oregon State Board of Forestry]. Пат. США 2744920, 8.05.56

Патентуется способ превращения дигидрокверцетина (I) в кверцетин (II) р-цией в водн. р-ре 1 ч. I с 1—20 ч. по меньшей мере одного из бисульфитов Na, K или NH_4 при т-ре от 40° до т-ры кипения р-ра, предпочтительно от 70° до т-ры кипения р-ра, в течение 0,5—15 час. Способ применим также к неочищ. I, выходы **II** достигают 85%. Наряду с применением в качестве антиоксиданта для предохранения пищевых жиров и масел от прогоркания **II** находит применение при лечении хрупкости сосудов, связанной с повышением кровяного давления, геморрагич. заболеваний, обмораживаний и защиты от радиации. Примеры. а) Р-р 5 ч. кристаллич. **I** и 5 ч. Na_2SO_3 в 100 ч. воды кипятят 1,5 часа, горячую суспензию фильтруют и получают 32% **II**; фильтрат кипятят дополнительно 16 час., получая еще 25% **II**, всего 57% **II**, т. пл. 316—318°; (возг.). Аналогично, но с 10 ч. Na_2SO_3 через 1,5 часа получают 59% **II**, через дополнительные 16 час. 7%, всего 66% **II**; с 20 ч. Na_2SO_3 через 0,75 часа получен выход 85% **II**. Аналогично с 10 ч. $(NH_4)_2SO_3$ через 1,5 часа выход **II** 32%, после дополнительных 16 час. 46%, всего 78% **II**, т. пл. 316—318°; с 15 *г* $(NH_4)_2SO_3$ через 1,25 часа 56% и следующие 16 час.— 29%, всего 85%. Аналогичные результаты получены с K_2SO_3. При использовании для процесса превращения **I** во **II** маточника от **II** (полученного при нагревании **I** в течение 15 час. с $(NH_4)_2SO_3$), в который предварительно пропускали 10 мин. SO_2, выход **II** (нагревание 3,5 часа) — 79%. б) **I** смешан с таннином и другими в-вами, содержащимися в древесной коре; 10 ч. такого **I** и 10 ч. Na_2SO_3 в 100 ч. воды кипятят 50 мин. и получают чистый **II**. в) После кипячения (сначала 15 мин., затем после отделения **II** еще 25 мин.) р-ра 5 ч. **I** и 20 ч. Na_2SO_3 в 100 ч. воды получено 85% **II**; к маточнику прибавляют 5 *г* **I** и кипятят сначала 25 мин., затем еще 75 мин. всего 100 мин.— выход **II** 58 и 39%, соответственно, всего 97%; к маточнику прибавлено 5 *г* **I**, после кипячения (35 + 105), всего 140 мин., выход **II** 77%; к маточнику прибавлено 5 *г* **I**, кипячение (35 + 100), всего 135 мин., выход **II** 73%. Ряд опытов кипячения **I** с 5%-ными водн. р-рами $(COOH)_2$, NaH_2PO_4, $NaHSO_4$, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, ацетата Na и H_2SO_3 не привели к образованию **II**. Н. Эвергетова

37277 П. **Получение чистого дигидрокверцетина.** Керт (Producing pure dihydroquercetin. Kurth Ervin F.) [State of Oregon, acting by through the Oregon State Board of Forestry]. Пат. США 2744919, 8.05.56

Патентуется получение чистого дигидрокверцетина (I) из неочищ. **I**, содержащего таннин (II) и другие примеси содержащиеся в коре, кристаллизацией **I** из водн. р-ра, содержащего сульфиты щел. металлов или NH_4 (напр., Na_2SO_3 или K_2SO_3) в кол-ве от 0,1% до насыщения при т-ре кристаллизации, предпочтительно 0,5—10 вес.% сульфита. Горячий водн. экстракт древесной коры охлаждают, отделяют выпадающие флобафены, р-р концентрируют, концентрат экстрагируют по меньшей мере одним из органич. р-рителей (низшим алифатич. спиртом, кетоном или простым эфиром), экстракт, содержащий **I** и **II**, растворяют в горячей воде, содержащей указанное кол-во по меньшей мере одного из названных сульфитов и охлаждают; полученный кристаллич. **I** освобождают от примесей сульфита кристаллизацией из водн. к-ты [напр., HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH, HCOOH, $(COOH)_2$. пропионовой к-ты и других в конц-иях 0,1—5%], а от адсорбированной к-ты — кристаллизацией из воды, причем получают совершенно чистый **I**, пригодный для применения в качестве антиоксиданта в пищевых жирах и маслах, в фармацевтич. препаратах и для получения кверцетина. Пример. 5 ч. неочищ. **I**, содержащего **II**, и полученного экстракцией горячей водой коры пихты Дугласа растворяют в 100 ч. 4%-ного р-ра Na_2SO_3 при 100°; по охлаждении полностью выпадает белый, кристаллич. **I**. Аналогично из 5 ч. **I**, полученного из эфирного экстракта водн. вытяжки коры, растворенного в 100 ч. 2%-ного водн. р-ра Na_2SO_3, получают кристаллич. **I** с выходом 86%. Полученные продукты перекристаллизовывают из воды, подкисленной H_2SO_4. получая **I**, свободный от сульфита, т. пл. 241—242°; после кристаллизации из воды **I**, освобожденный от к-ты, плавится при 247—248°. Н. Эвергетова

37278 П. **Получение из лакричного корня веществ с кортизоноподобным действием** (Preparation from

liquorice of products having a cortisone — like activity) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 724230, 16.02.55

Отфильтрованный р-р экстракта лакричного корня в дистил. воде пропускают через колонку с анионообменной смолой, предварительно обработанной 8%-ным р-ром NaOH (здесь и далее указаны об.%), и промывают водой до нейтр. р-ции на лакмус. Промывную воду объединяют с фильтратом, подкисляют CH_3COOH до pH 5 и упаривают в вакууме; получают экстракт, обладающий всеми свойствами исходного экстракта лакричного корня, но лишенный кортизоноподобного действия. Промытый водой анионит элюируют 1,8%-ной HCl, промывают водой, объединенный р-р подщелачивают на лакмус NH_4OH, упаривают в вакууме, остаток смешивают с 95%-ным спиртом, фильтруют, осадок промывают спиртом, объединенный фильтрат упаривают в вакууме; остаток растворяют в абс. спирте, фильтруют и фильтрат упаривают; получают очищ. в-во, обладающее кортизоноподобным действием.

А. Травин

37279 П. Способ удаления белковых веществ из деоксирибонуклеиновой кислоты. Мори, Ивата [Рикен Битамин-ю кабусики кайся]. Японск. пат. 4426, 19.07.54

500 *г* измельченной спермы рыбы эктрагируют 12 час. 500 *мл* 10%-ного NaCl. Из экстракта небольшим кол-вом CH_3COOH выделяют неочищ. нуклеиновую к-ту. Осадок в 150 *мл* 12%-ного NaCl с pH 5,8 фильтруют с 1% угля; к полученному фильтрату, не содержащему белковых в-в, прибавляют спирт и получают 10 *г* Na-нуклеата.

Э. Тукачинская

37280 П. Способ стабилизаций антибиотических веществ чеснока. Лейникс (Verfahren zum Stabilisieren von antibiotisch wirksamen Inhaltsstoffen von Allium sativum. Lejnieks Vidvuts) [Dr. Vidvuts Lejnieks, Hans-Gunnar Schwieger]. Пат. ФРГ 943250, 17.05.56

Патентуется способ стабилизации антибиотич. в-ва чеснока, аллицина (I), путем обработки освобожденных от белков и ферментов экстрактов перекисными соединениями (H_2O_2, соли надборной, надсерной и надугольной к-т, перекись бензола, надуксусная к-та и т. п.). Избыток перекисей в необходимых случаях (напр., в препаратах для инъекции) разрушают поверхностноактивными в-вами (напр., активированным углем), MnO_2 или действием соответствующих ферментов (напр., пероксидаз). 400 *г* свежих луковичек чеснока, очищ. от сухой кожицы, размалывают в однородную кашицу с 500 *г* спирта, отжимают досуха на фильтровальном полотне и спирт. р-р фильтруют через фильтровальную бумагу. К прозрачному р-ру (587 *г*) прибавляют 18 *г* 30%-ного пергидрола, оставляют на 24 часа при ~20°, разрушают избыток H_2O_2 добавлением MnO_2, фильтруют, упаривают фильтрат досуха в вакууме, к остатку прибавляют до первоначального объема дистил. воду и фильтруют для определения небольшого белого осадка. Антибиотич. активность р-ра, по данным биологич. испытания, соответствует 100 γ I в 1 *мл*. Значение pH р-ра необходимо поддерживать на уровне 5—6. В случае применения сильнокислых или сильнощел. перекисных соединений для предотвращения разрушения I излишнюю щелочность или кислотность нейтрализуют добавлением CH_3COOH или $NaHCO_3$.

А. Травин

37281 П. Получение пенициллинов (Production of penicillins) [Biochemie Ges.]. Англ. пат. 734232, 27.07.55

Твердую кристаллич. феноксиметилпенициллиновую к-ту (I) получают выращиванием производящей пенициллин плесени в питательной среде в присутствии соединений общей ф-лы $C_6H_5COCH_2R$ (R — группа карбоновой к-ты или ее функциональное производное напр. карбокси-, эфир карбокси-, соль карбокси- или амид карбоксигруппы, карбинол, карбиниламин, ацеталь или альдегидная группа); осветленную культуральную жидкость подкисляют минер. к-той до pH ~ 2,1, экстрагируют несмешивающимся с водой органич. р-рителем пенициллина, напр. $CHCl_3$, бутил- или амилацетатом, и выделяют твердую кристаллич. I из экстракта. Рекомендуется добавлять феноксиуксусную к-ту или β-фенокиэтанол; I можно также получит подкислением минер. к-той р-ра соли щел. металла I.

Ю. Вендельштей

37282 П. Устойчивые водные препараты пенициллина. Ферлото, Гьюлсик (Stable aqueous penicilin preparation. Ferlauto Robert J., Gulesich John J.) [Smith, Kline & French Lab.]. Пат. США 2738300, 13.03.56

Патентуются препараты пенициллина (I), состоящие из водн. носителя (кол-во которого измеряется в *мл*), 30—50 вес.% соли щел. металла лимонной к-ты напр. цитрата Na (II) или цитрата K (III), и трудно растворимой соли I (под таковой подразумевается соль с растворимостью 500—10 000 *ед/мл* воды при 25°) или из 15—30 вес.% II, 40—98 вес.% сахара (подразумеваются сахара $C_6H_{12}O_6$, $C_{12}H_{22}O_{11}$ и многоатомные спирты $C_6H_{14}O_6$) и соли I; или из 5—15 вес.% II, 25—98 вес.% сахара, 15—25 вес.% щел. солей продуктов окисления моносахаридов и соли I. Патентуемые препараты обладают высокой степенью устойчивости при 20° и могут храниться без охлаждения. В следующих примерах к указанному кол-ву ингредиентов добавляют воду до общего объема 100 *мл*, после чего прибавляют соль I: 50 *г* II и прокаин-I-G 50 000 *ед/мл*; 30 *г* II и прокаин-I-G 50 000 *ед/мл*; 15 *г* II, 90 *г* сорбит (IV) и прокаин-I-G 50 000 *ед/мл*; 15 *г* II, 70 *г* IV прокаин-I-G 20 000 *ед/мл*; 15 *г* II, 85 *г* сахарозы (V) и соль I-G и N-метил-1,2-дифенил-2-оксиэтиламин (VI) 50 000 *ед/мл*; 20 *г* II, 75 *г* V и соли VI и I-G 300 000 *ед/мл*; 15 *г* II, 90 *г* IV и соли 2,4,6-триамин-S-триазина и I-G 50 000 *ед/мл*; 15 *г* II, 90 *г* левулезы прокаин-I-G 50 000 *ед/мл*; 15 *г* II, 80 *г* декстрозы прокаин-I-G 20 000 *ед/мл*; 25 *г* II, 85 *г* V и дибензиламин-I-K 50 000 *ед/мл*; 15 *г* II, 98 *г* IV и соли нонил амина и I-O 20 000 *ед/мл*; 30 *г* II и соли диэтиламиноэтил-*n*-оксибензойной к-ты и I-O 50 000 *ед/мл*; 50 *г* I и дибензиламин-I-G 50 000 *ед/мл*; 10 *г* II, 10 *г* V, 40 IV, 15 *г* глюконата Na (VII) и прокаин-I-G 50 000 *ед/мл*; 5 *г* II, 10 *г* V, 45 *г* IV, 25 *г* VII и прокаин-I-G 300 000 *ед*/3,5 *мл*; 10 *г* II, 40 *г* IV, 25 *г* VII и прокаин-I-G 30 000 *ед*/3,5 *мл*; 30 *г* III и прокаин-I-G 50 000 *ед/мл*; 15 *г* III, 70 *г* IV и прокаин-I-G 20 000 *ед/мл*; 10 *г* III 40 *г* IV, 25 *г* глюконата K и прокаин-I-G 30 000 *ед*/3,5 *мл*.

Ю. Вендельштейн

37283 П. Способ получения высокоактивных, кристаллических солей K-пенициллина. Янсен, Мюктер (Verfahren zur Herstellung von hoch-wirksamen kristallisierten Penicillin-Kalium-Salzen. Jansen Erich, Mückter Heinrich) [Chemie Grünenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 965753, 19.06.57

Патентуемый способ состоит в р-ции к-ты I (I — пенициллин) с K-солью жирной к-ты в присутствии органич. р-рителя и в данном случае примесей, образующихся при ферментации, причем к-ту I растворяют в неполярном алкильном эфире из низкомолекулярной жирной к-ты и низкомолекулярного спирта напр. в амил- или бутилацетате (II) (конц-ия 40 000—90 000 м. е./*мл*), а K-соль α-этилгексановой к-ты (III) — в низкомолекулярном спирте, предпочтительно в *н*-бутаноле (конц-ия III 30—40%); р-ры осторожно сливают до pH 6,5—7, а конц-ии р-ров выбирают в указанных выше пределах так, чтобы образующийся K начал кристаллизоваться при pH ~ 6,5 и чтобы кр

сталлизация заканчивалась при pH 7. Выделившийся K-I фильтруют, промывают, напр., ацетоном (IV), метилэтил- или метилизобутилкетоном и сушат, как обычно. Примеры. а) В 30%-ный р-р **III** в изопропаноле приливают при размешивании р-р к-ты **I** в **II**, содержащий 88 000 м. е./*мл*, до тех пор, пока взятая проба не покажет нейтр. р-ции с бромтимол синим, т. е. до pH 6,9—7; перед достижением этой точки (при pH ~ 6,5) начинается кристаллизация. K-I центрифугируют, промывают безводн. **IV** и сушат; выход 91%, активность 1510 м. е./*мг*. б) 200 *мл* р-ра **I** в **II** с содержанием 70 000 м. е./*мл*, сильно загрязненного красящими в-вами и продуктами обмена в-в при ферментации, нейтрализуют конц. р-ром **III** в бутаноле; после размешивания 20 час. кристаллизация заканчивается, продукт отсасывают, промывают **IV** и получают белые кристаллы K-I с активностью 1530 м. е./*мг*. в) Аналогично (а), к 100 *мл* 35%-ного р-ра **III** в амиловом спирте прибавляют при сильном размешивании сильно загрязненный р-р **I** в бутилацетате (~80 000 м. е./*мл*) до pH 7, размешивают 10 мин., оставляют на 15 час. в холодильнике и отсасывают, получая чисто-белый кристаллич. K-I с активностью 1430 м. е./*мг*.

Ю. Вендельштейн

37284 П. Способ получения пенициллина в устойчивой порошкообразной форме. Коидзуми, Тахара, Уэно, Омори, Окума [Нихон каяку кабусики кайся]. Японск. пат. 7350, 9.11.54

Очищенные соли пенициллинов, обладающие повышенной устойчивостью при хранении в порошкообразном состоянии, получают растворением пенициллина в небольшом кол-ве воды и выделением в кристаллич. состоянии путем прибавления органич., смешивающегося с водой, р-рителя, после чего отфильтровывают и сушат в вакууме сначала при —5°, а затем при —30°. Кристаллы очищ. пенициллина для повышения устойчивости можно еще покрыть с поверхности или смешать со стеариновой к-той, цетиловым спиртом, воском, парафином, H_3BO_3 и т. п. 500 *г* K-соли пенициллина G (**I**) растворяют в воде и доводят водой до объема 250 *мл*, охлаждают до 7—10°, смешивают с 30 *л* 99%-ного ацетона и отфильтровывают кристаллы **I**, которые сушат в вакууме при —5°, а затем при —30°. Приведены сравнительные данные об устойчивости при хранении полученного порошка **I**.

С. Петрова

37285 П. Соли пенициллина и бензгидрилфенетиламина. Бернстейн, Лоси (Penicillin salt of benzhydrylphenethylamine. Bernstein Jack, Losee Kathryn A.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2738347, 13.03.56

Соли **I** (**I** — пенициллин), в частности **I**-G и N-бензгидрилфенетиламина (**II**), обладающие протрагирующим действием при внутримышечной инъекции препаратов в масле, вследствие невысокой чувствительности к действию желудочного сока и отсутствия неприятного вкуса, применяют перорально. Их получают взаимодействием **I**-кислоты с основанием **II** (в органич. р-рителе), или соли **I** (в том числе **I**-G, **I**-X, **I**-K и дигидро-**I**-F) и NH_4, щел. металла или щел.-зем. металла с солью **II** и неорганич. к-ты, напр. HCl, HBr, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 или сульфаминовой к-ты (предпочтительно последней) или органич. к-ты, напр. молочной, янтарной, лимонной, салициловой, винной или уксусной (предпочтительно последней); применяемые в качестве реагентов соли **I** и **II** должны быть более растворимы в реакционной среде, чем образующаяся соль **I** и **II**. Примеры. К суспензии 16,1 *г* хлоргидрата **II** в 500 *мл* воды медленно прибавляют в течение 30 мин. р-р 18,6 *г* K-**I**-G в 150 *мл* воды, смесь размешивают 7 час. при 20°, фильтруют и получают соль **I** и **II**, т. пл. 111—112°, активность ~918 *ед/мг*, растворимость в воде ~0,2 *мг/мл*. Аналогично получают из K-**I**-G и сульфамата **II** в воде или в диметилформамиде или в спирте; из K-**I**-G и хлоргидрата **II** в диметилформамиде или формамиде, а также из **I**-G и основания **II** в амилацетате (осаждение гексаном) получают соль **I** и **II**. Исходный **II** получают кипячением 3 дня р-ра 182 *г* бензофенона и 121 *г* фенетиламина в 500 *мл* C_6H_6 в присутствии 0,5 *г* *n*-толуолсульфокислоты; по удалении образующейся при р-ции воды и после отгонки р-рителя остаток перегоняют при 0,3 *мм*, собирая фракцию N-бензгидрилиденфенетиламина (**III**), т. кип. 175—182°, выход 220 *г* — 77% теоретич.; к р-ру 114 *г* **III** в 150 *мл* абс. спирта прибавляют 1 *г* катализатора (5%-ного Pd на C) и гидрируют 1 час при 40—50° и 3,5 *атм.*; по охлаждении суспензии катализатор отфильтровывают, фильтрат концентрируют в вакууме и получают **II**, т. пл. 47—48°; хлоргидрат-**II**, т. пл. 252—253° (разл.), ацетат-**II**, т. пл. 99—100°, сульфат-**II**, т. пл. 214—215°, лактат-**II**, т. пл. 126—127°, сульфамат-**II**, т. пл. 157—158°.

Ю. Вендельштейн

37286 П. Способ получения пантотенатов антибиотиков. Келлер, Мюктер (Verfahren zur Herstellung von Antibiotikapantothenaten. Keller Herbert, Muckter Heinrich) [Chemie Grunenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 951567, 31.10.56

Патентуемые пантотенаты антибиотиков, получаемые р-цией стрептомицина (**I**) с пантотеновой к-той (**II**) или ее производными в присутствии р-рителей или суспендирующих в-в, могут применяться в смеси с другими антибиотиками, напр. пенициллином (**III**) и его производными, устойчивы и не дают побочных действий **I** — нарушений слуха, равновесия, шума в ушах и склонности к рвоте, вызываемой повреждением *Hervus cochlearis* или *N. vestibularis*. Примеры: а) Р-р 14,56 *г* сульфата **I** в 30 *мл* воды смешивают с водн. р-ром 14,22 *г* Ca-соли **II**, оставляют на ночь в холодильнике, фильтруют от $CaSO_4$, выпаривают в вакууме при 0° и получают с почти колич. выходом белую кристаллич. массу пантотената **I**, разлагающегося при 130—140°, очень легко растворимого в воде и очень трудно в нейтр. органич. р-рителях; состав (C 46,57%, H 7,19% и N 11,42%) не изменяется после 3-кратного переосаждения препарата ацетоном из р-ра в CH_3OH. Аналогично получают пантотенаты из 14,6 *г* сульфата дигидро-**I** и 14,22 *г* Ca-соли **II**; из смеси сульфатов **I** и дигидро-**I** (по 0,5 *г* оснований и 0,25 *г* Ca-соли **II**); из смеси 70 *мг* Na-**III**-G, 400 *мг* прокаин-**III**, сульфата дигидро-**I** (соответствующее 500 *мг* основания) и 200 *мг* Ca-соли **II**; из смеси оксипрокаин-**III**, сульфата дигидро-**I** и Ca-соли **II**; из сульфата **I** и Na-соли-**II**; из **II** и **I** в CH_3OH, из сульфата **I** и Ca-соли **II**.

Ю. Вендельштейн

37287 П. Глюкозиды хлорамфеникола. Каррара, Теста (Glucosides of chloramphenicol. Carrara Gino, Testa Emilio) [Lepetit S. P. A.] Пат. США 2734055, 7.02.56

Патентуемые соединения общей ф-лы $n\text{-}O_2NC_6H_4CH(OR')CH(NHCOCHCl_2)CH_2OR$, где R — радикал *d*-глюкозы, а R′ — H или радикал *d*-глюкозы, обладают значительной растворимостью в воде, вследствие чего, в отличие от хлорамфеникола (**I**), могут применяться парентерально (подкожно или внутримышечно), что позволяет создавать высокие конц-ии **I** в крови и избегать побочных р-ций при введении **I** через желудочно-кишечный тракт. Примеры: а) К р-ру 5 *г* **I** в 100 *мл* безводн. этилацетата прибавляют 6,7 *г* α′-тетраацетбром-*d*-глюкозы (**II**) и 16 *г* свежеприготовленного и высушенного Ag_2CO_3, взбалтывают 6 час., осадок фильтруют и промывают спиртом, фильтрат выпаривают досуха, остающееся масло растворяют в 2,5 *мл* 5%-ного р-ра Na в метаноле и размешивают 1 час при ~20°; осадок ацетата Na отфильтровывают, фильтрат выпаривают досуха, остаток растирают с 50 *мл* без-

водн. ацетона (отделение от ацетата Na), фильтрат выпаривают досуха, масло кристаллизуется в течение нескольких дней в белые кристаллы моноглюкозида-I, т. пл. 74°, $[\alpha]^{20}D$ +9,7° (c = 3, H_2O), Cl 14,58%, растворимость в воде 1 : 30. б) Аналогично (а), но с 13,5 *г* II и 32 *г* Ag_2CO_3 получают кристаллы диглюкозида-I, $[\alpha]^{20}D$ +16,4° (c = 3, H_2O) Cl 10,84%. Исходные в-ва получают ацилированием альдогексозы, образующееся пентаацилпроизводное вводят в р-цию с HBr и получают тетраацилбромальдогексозу. Ю. Вендельштейн

37288 П. Способ получения антибиотика. Оле (Verfahren zur Herstellung eines neuen Antibioticums. Ohle Heinz). Пат. ГДР 10649, 19.10.55

Антибиотик получают окислением 1-*n*-нитрокоричного спирта (I) органич. надкислотами, напр. надбензойной, надуксусной или мононадфталевой к-той, в 1-*n*-нитрофенилглицид (II) и гидролизом последнего разб. минер. к-тами при нагревании в 1-*n*-нитрофенилглицерин (III) (при присоединении кислорода по месту двойной связи I образуются оба диастереомерные рацемата II, причем один из них, вероятно эритроформа, обозначен в последующем II-A, а соответствующий ему III, т. пл. 95—97°, обозначен III-A и является *трео*-формой, т. е. формой, активной в случае хлорамфеникола; другой стереомер II обозначен II-B), или превращением II в O-триацетил-1-*n*-нитрофенилглицерин A (IV) с помощью смеси CH_3COOH, уксусного ангидрида и ацетата Na с последующим омылением IV алкоголятами Na. Примеры. а). 20 *г* I вносят при размешивании в р-р 15,4 *г* надбензойной к-ты в $CHCl_3$ при 0°, дают т-ре реакционной смеси подняться до 20°, размешивают при этой т-ре до образования прозрачного р-ра, извлекают бензойную к-ту р-ром соды, промывают водой до нейтр. р-ции и сушат над Na_2SO_4; после отгонки $CHCl_3$ получают сырой продукт, т. пл. 80—83°, который дважды промывают эфиром для удаления примесей. Получают 17,3 *г* (80%) II-A, т. пл. 85—87° и из эфирного маточного р-ра 1 *г* II-B, т. пл. 88—90°; 12,7 *г* II-A нагревают ~1 час с 200 *мл* 0,05 н. HCl при 80°, размешивают с углем, фильтруют, нейтрализуют, концентрируют в вакууме в сироп, который кипятят с 25 *мл* этилацетата, отделяют NaCl и кристаллизуют иглы III-A, т. пл. 95—97°, выход 60—70% теории. б). Нагреванием 195 *г* II-A в течение 1—2 час. при 100° с 250 *мл* уксусного ангидрида, 150 *мл* лед. CH_3COOH и 82 *г* ацетата Na, выливанием в лед. воду, отсасыванием при 0° и кристаллизацией из спирта получают IV-A, т. пл. 91°; 170 *г* IV-A суспендируют в 500 *мл* абс. метанола, прибавляют при размешивании свежеприготовленный р-р 1 *г* Na в 50 *мл* абс. спирта, размешивают при 20° до перехода всего ацетата в р-р, оставляют на 0,5 часа, нейтрализуют 5 н. HCl, упаривают в вакууме и кристаллизуют остаток из этилацетата, как в (а). Ю. Вендельштейн

37289 П. Способ получения лекарственного вещества для инъекции. Бакуолтер (Verfahren zur Herstellung eines injizierbaren Arzneimittels. Buckwalter Frank Harold) [Bristol Lab., Inc.]. Пат. ФРГ 950676, 11.10.56

В процессе приготовления лекарственного в-ва для инъекции, особенно соли пенициллина (I) с *n*-аминобензоилдиэтиламиноэтанолом, патентуется смешивание металлич. соли жирной к-ты, напр. моностеарата Al с растительным маслом, напр. арахисовым, при т-ре не выше 80°, медленное нагревание смеси до 130° со скоростью не свыше 2—3° в 1 мин., после чего желированное масло охлаждают до 20° и диспергируют в нем лекарственное в-во. Препараты обладают протрагирующим действием, легко ассимилируются организмом и не вызывают аллергич. явлений. В качестве лекарственных в-в для получения препаратов пригодны I-F, I-G, I-K, I-X, соли I с Ca, Na, Al, Zr, 4-циклогексилциклогексиламмонием, производные I, стрептомицин, бацитрацин, субтилин, субсалицилат Bi, эпинефрин, эфедрин, инсулин, эстрон, эстрадиол, прогестерон, тестостерон, стильбэстерол, витамины B, C, экстракт печени и т. п. Можно применять моно-, ди- и тристеарат Al и других металлов, а также соли насыщ. или ненасыщ. высокомолекулярных к-т. В качестве масла можно пользоваться сезамовым, хлопковым, маисовым, соевым, касторовым и арахисовым с примесью 5% гидрированного. Можно применять многие органич. р-рители, напр. этилолеат, этил-α-фенилбутират, изоамилсалицилат, дибутилсебацинат. Ю. Вендельштейн

37290 П. Смеси полимерного N-винилпирролидона с галоидами. Шеланский (Mixtures of polymeric N-vinyl pyrrolidone and halogens. Shelanski Herman A.). Пат. США 2739922, 27.03.56

Патентуются смеси поливинилпирролидона (I) с галоидами и галоидсодержащими соединениями (напр., гипохлоритами). В присутствии I понижается упругость пара и летучесть галоидов, уменьшаются их токсич. и раздражающие свойства, сохраняется антибактериальная активность и увеличивается продолжительность действия. К р-ру 2 *г* J_2 в 10 *мл* CH_2Cl_2 прибавляют 250 *мл* C_6H_6; в 100 *мл* этой смеси суспендируют 5 *г* I, оставляют (при периодич. размешивании) на 18 час., фильтруют и осадок промывают C_6H_6; получают коричневый порошок, растворимый в воде, спирте, CH_3COOH и т. п. и содержащий 11,78% J, из которых 3,64% могут быть открыты в виде иона и 8,14% в виде свободного J. Кроме элементарного J_2, для приготовления аналогичных смесей применяют р-р Люголя, коллоидальные суспензии J_2, соли HJ, HJO и HJO_3 и содержащие йод к-ты (HJ, HJO). При изготовлении жидких препаратов р-р I в спирте, CH_3OH или CH_2Cl_2 смешивают с р-ром J_2 в том же р-рителе. Водн. препараты могут быть приготовлены прибавлением водн. р-ра I к р-ру Люголя. Жидкие препараты применяют непосредственно или высушивают до порошкообразного состояния. Общее содержание J в сухих препаратах можно варьировать в широких пределах; наиболее употребительны смеси, содержащие 5% J и 95% I. С течением времени соотношение между свободным и ионным йодом в препаратах изменяется; наиболее устойчивой величиной этого соотношения является 2 : 1. Препараты применяются для наружной терапии (в виде р-ров, порошков, мазей, суппозиториев и т. д.), а также назначаются внутрь, внутривенно и внутримышечно. Аналогичные терапевтич. препараты J_2 могут быть получены с поливинилкапролактамом, поливинил-γ-валеролактамом, поливинил-ε-валеролактамом или с полимерными продуктами, образующимися при сополимеризации I с мономерными винилфталимидом, винилпиридином, акриламидом и винилкапролактамом. В состав смеси могут быть включены поверхностно-активные в-ва типа полигликолевых простых эфиров с алкилфенолами и высшими жирными спиртами или полигликолевых сложных эфиров с высшими жирными к-тами. А. Травин

37291 П. Эпинефриновая мазь и способ ее получения. Эйбрамсон (Epinephrine ointment and method of preparation thereof. Abramson Harold A.). Пат. США 2735799, 21.02.56

Для получения мазей из эпинефрина (I), которые можно продолжительное время хранить на воздухе без существенной потери активности I, частицы физиологически активного соединения I диспергируют в р-ре органич. антиоксиданта в органич. р-рителе, напр. в р-ре пропилгаллата (II) в эфире, причем I не должен растворятся в этом органич. р-рителе; р-ритель выпаривают, остаток, содержащий небольшое кол-во р-рителя, равномерно суспендируют в масле, напр., минер., и смешивают полученную суспензию с основанием

мази, напр. с петролатумом. **Примеры.** а) 0,1 *г* II растворяют в 20 *г* эфира, прибавляют 1 *г* I с величиной частиц 10 μ и менее, смесь размалывают в дезинтеграторе, напр. колл. мельнице, переносят в вакуум испаритель и удаляют эфир при 20° при размешивании, оставляя небольшое кол-во эфира в осадке, полученную пасту пульверизируют и суспендируют в 50 *г* минер. масла; суспензию размешивают с 500 *г* петролатума, получая конц-ию I равную 1 : 500. В других примерах мазь, полученную в (а) смешивают с дегтярной, бензокаиновой и другими мазями. Испытание патентуемых мазей показало устойчивость содержащегося в них I при хранении в течение 1 месяца при 50° или 1 года при 20°. Основание I можно заменять эквивалентными кол-вами хлоргидрата-I, битартрата-I или сульфата-I, II — другими антиоксидантами, напр. бутилированным оксианизолом, токоферолом или этилтиогликолатом; эфир можно заменять ацетоном или хлороформом и другими подходящими р-рителями, а минер. масло — растительным, напр. касторовым, оливковым и маслом земляного ореха. Петролатум полностью или частично можно заменять низкоплавкими парафинами. Мази применяют для лечения экземы, дерматита и т. п. Ю. Вендельштейн

37292 П. **Состав для пломбирования зубов из синтетических смол. Акияма, Уэхара.** Японск. пат 5397, 26.08.54

100 ч. порошкообразного полимера CH_2-CCH_3COOCH_3 и 4 ч. (n-$CH_3C_6H_4SO_2$)$_2$Ca перемешивают в шаровой мельнице. Смешивая 100 ч. CH_2-CCH_3COOCH_3. 3 ч. 90%-ной H_3PO_4 и 0,05 ч. гидрохинона, получают р-р, который прибавляют к твердому в-ву в соотношении от 1:1 до 2 : 1; смесь отверждается через 10—15 мин. при 37°. Э. Тукачинская

37293 П. **Болеутоляющий и снотворный препарат. Нейсон** (Composition for sedation and hypnosis. Nason Robert D.) [Tailby-Nason Co.] Канадск. пат. 512573, 3.05.55

Патентуемый препарат содержит в качестве активных компонентов монобромдиацетилмоноэтилкарбамид (I) и 2-монобромизовалерилмочевину (II) спрессованные в таблетки — дозы на прием вместе с наполнителем и связывающим в-вом. В дозе на прием содержится 125—175 *мг* I и 90—115 *мг* II (в частном случае 150 *мг* I и 100 *мг* II). Ю. Вендельштейн

37294 П. **Способ получения мазей или аналогичных лекарственных изготовлений. Кауфман** (Verfahren zur Herstellung von Salben oder ähnlichen Arzneizubereitungen. Kaufmann Hans P.). Пат. ФРГ 937971, 19.01.56

Предложено применение формамида (I) в качестве составной части мазевых основ. Благодаря гигроскопичности и дезинфицирующим свойствам I, приготовленные на таких основах фармацевтич. препараты не высыхают и не подвергаются порче при хранении. К р-ру 8 *г* салициловой к-ты (II) в 100 *г* I прибавляют крахмал (III) до мазеобразной консистенции (~8%). К смеси 15 *г* I, 0,5 *г* спирта и 1,5 *г* II прибавляют 7,2 *г* трагаканта и 1,5 *г* пшеничного III. К 4 *г* III при хорошем размешивании и нагревании на водяной бане прибавляют 10 *г* I; приготовленную таким образом основу медленно размешивают с коллоидальной смесью 1 *г* серы и 4 *г* гуммиарабика. Р-р 5 *г* фенола в 62 *г* I размешивают с 33 *г* безводн. эуцерина. В качестве препарата для втирания приготовляют 40%-ный р-р сульфаниламида в I; при добавлении к р-ру мазевых основ получают соответствующие мази. А. Травин

См. также: Лекарств. в-ва: органич. 36139, 36140, 36149—36154, 36180, 36207, 36218, 36219, 36223, 36225, 36249, 36253, 36257, 36327, 36353, 36360, 36385—36387; 13669Бх, 13670Бх, 13673Бх, 13674Бх. Алкалоиды 13858—13861Бх, 13863Бх. Природные в-ва растительного происхождения 13291Бх, 13297Бх, 13870Бх. Глюкозиды 13289Бх. Гликозиды 13868Бх, 13869Бх. Витамины 36369, 36371, 36417; 13481Бх, 13482Бх, 13487Бх, 13490Бх, 13491Бх, 13493Бх, 13504Бх, 13659Бх, 13856Бх. Гормоны 36192, 36332, 36335, 36336; 13252Бх, 13253Бх. Антибиотики 36374, 36375; 13679Бх, 13684—13691Бх, 13713Бх. Анализ 35969, 35982, 35983; 13240Бх, 13241Бх, 13243Бх, 13293Бх

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

37295. **Некоторые новые инсектициды и их применение. Тильман** (Quelques insecticides nouveaux et applications récentes. Tilemans M.), Bull. agric. Congo Belge, 1957, 48, № 3, 657—695 (франц.; рез. флам.)

37296. **Исходные продукты и получение ГХЦГ и ДДТ. Чжан Чжи-фэнь,** Ясюэ тунбао, 1956, № 11, 488—491 (кит.)

37297. **Использование нетоксичных изомеров ГХЦГ. Фюрст, Диц** (Zur Verwertung der insektizid unwirksamen Hexachlorcyclohexan-Isomeren. Fürst Hans, Dietz Hans-Jürgen), Chem. Technik, 1957, 9, № 11, 657—661 (нем.)

Обзор. Получение из нетоксичных изомеров ГХЦГ различных пестицидов, а также пластификаторов и регенераторов натурального и синтетич. каучука. Библ. 33 назв. Л. Вольфсон

37298. **Полный синтез инсектицидных веществ пиретрума. Чирич** (Totalna sinteza insekticidnih sastojaka buhača. Ćirić Jovan), Tehnika, 1957, 12, № 5, Hem. ind., 72—77 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 13 назв. Ю. Б.

37299. **Использование токсафена в тропических условиях. Лан** (Het gebruik van het insecticide toxapheen onder tropische omstandigheden. Laan P. A. van der), Meded. Landbouwhogeschool en Opzoekingsstat. staat Gent, 1957, 22, № 3, 695—702. Discuss., 702 (флам.; рез. англ.)

В борьбе с различными с.-х. вредителями токсафен в большинстве случаев превосходил ДДТ. Е. Гранин

37300. **Дальнейшие опыты по применению инсектицидов ленточным способом для борьбы с клеверным корнеедом. Уивер, Прусс, Парсонс** (Further test of band placement of insecticides for clover root borer control. Weaver C. R., Pruess K. P., Parsons J. L.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 3, 255—256 (англ.)

Альдрин, гептахлор или линдан при норме расхода 0,84 *кг/га* снижали численность *Hylastinus obscurus* (Marsh) в среднем на 89,3% и увеличивали урожай клеверного сена по сравнению с контролем на 480 *кг/га* (по сухому весу). Е. Гранин

37301. **Борьба с люцерновым долгоносиком в штате Делавэр в 1955 г. с наблюдениями за гороховой тлей и слюнявицей луговой. Мак-Крири** (Alfalfa weevil control in Delaware. 1955, with observations on pea aphid and meadow spittlebug. MacCreary Donald), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 2, 215—216 (англ.)

Для борьбы с долгоносиком *Hypera postica* Gyll. люцерну опрыскивали дильдрином (I), гептахлором (II) и эндрином (III) в дозах соответственно 0,28, 0,28 и 0,224 *кг/га* (по действующему началу). На 29-й и 37-й день после опрыскивания I имел несколько большее остаточное действие, чем II и III. Через 21 день I, II и III снизили кол-во личинок и взрослых *H. postica* на 86, 74 и 33% соответственно; III действовал на личинок значительно сильнее, чем на взрослых. Против слюнявицы луговой *Philaenus leucophthalmus* L. I и III эффективнее II. На контрольном необрабо-

танном участке гороховой тли *Macrosiphum pisi* было в 16 раз больше, чем на участке, обработанном **III**; **I** и **II** не эффективны против тли. Е. Гранин

37302. Вредители табака. Опыты по борьбе с ними в Западной Австралии. Эдуардс (Tobacco pests. Experiments in their control in Western Australia. Edwards B. A. B.), J. Dept Agric. West. Australia, 1957, 6, № 3, 297—298, 301—304 (англ.)

Для борьбы с листовым минером *Gnorimoschema operculella* (Zell), подгрызающим червем *Heliothis punctigera* Wallengr, гусеницами пядениц рода *Plusia* и саранчовыми *Phaulacridium vittatum* (Sjost.), *Gastrimargus musicus* (F.), *Austroicetes vulgaris* (Sjost.) испытаны арсенат Pb, ДДТ, дильдрин, альдрин и эндрин. Наиболее эффективным оказался ДДТ. Е. Гранин

37303. Эффективность 4,4'-дихлор-альфа-(трихлорметил)-бензгидрола (FW-293) в борьбе с клещами на цитрусовых в Калифорнии. Джепсон, Элмер, Джессер, Комплин (Effectiveness of 4,4'-dichloro-alpha-(tri-chloromethyl) benzhydrol (FW-293) for control of citrus mites in California. Jeppson L. R., Elmer H. S., Jesser M. J., Complin J. O.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 8, 592—595 (англ.)

В опытах, проведенных в 16 цитрусовых рощах Калифорнии, *бис*-(4-хлорфенил)-α-(трихлорметил)-карбинол или препарат FW-293 в конц-иях 0,023—0,045% был высокоэффективен против клеща *Metatetranychus citri* (McG.). FW-293 эффективен также против клеща *Brevipalpus lewisi* McG., но менее эффективен, чем летние масла или хлорбензилат, против клеща *Aceria sheldoni* (Ewing). В небольшом числе опытов FW-293 давал значительное начальное снижение численности клещей *Eotetranychus sexmaculatus* Riley. *E. yumensis* (McG.) и *Phyllocoptruta oleivora* (Ashm.). Ю. Фадеев

37304. Устойчивость в полевых условиях акарицида 4,4'-дихлордифенил-α-(трихлорметил)-карбинола (FW-293) на плодах и в плодах лимонов и апельсинов. Гантер, Блинн, Джепсон, Баркли, Фрайсон, Гармус (Field persistence of the acaricide 4,4'-dichloro-alpha-(trichloromethyl)-benzhydrol (FW-293) on and in mature lemons and oranges. Gunther F. A., Blinn R. C., Jeppson L. R., Barkley J. H., Frisone G. J., Garmus R. D.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 8, 595—598 (англ.)

Остатки 4,4'-дихлордифенил-α-(трихлорметил)-карбинола (I) в плодах апельсинов и лимонов, обработанных этим акарицидом, определялись по хлороформу, выделяющемуся из I при действии конц. щелочи, по 4,4'-дихлорбензофенону, образующемуся при действии слабой щелочи на I или продукты его метаболизма, находящиеся в плодах, и методом определения общего хлора путем сжигания. I наносили на цитрусовые деревья в виде водн. дисперсий 25%-ного порошка (1,936 *г/л*) или 25%-ного концентрата эмульсии (1,984 *мл/л*). Период полураспада I, находящегося на поверхности и внутри кожицы (К) апельсинов, колебался от 170 до 350 дней, а на поверхности и внутри К лимонов от 120 до 150 дней. I проникает в жировые и восковые в-ва К цитрусовых относительно медленно и кол-во остатков I может быть уменьшено обмыванием плодов в период первых 40 дней после их обработки. Всеми 3 методами не было установлено в плодах наличия заметных кол-в продуктов разложения I или продуктов его метаболизма. I проявил исключительную термостабильность при высушивании К цитрусовых. А. Седых

37305. Фосфорорганические инсектициды. Ямамото (Yamamoto Ryo), Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 8, 580—587 (японск.)

Обзор. Ю. Баскаков

37306. Важнейшие фосфорорганические инсектициды для борьбы с москитами в Калифорнии. Гейб (Importance of organic phosphorus insecticides in mosquito control in California. Geib A. F.), Mosquito News, 1957, 17, № 3, 166—167 (англ.)

Для борьбы с москитами применяют ЭПН, хлортион, паратион (I) (0,112 *кг/га*) и малатион (II) (0,448 и 0,56 *кг/га*). При применении I и II в течение трех лет на площади 402,1 и 122,2 *га* в дозе 44,6 и 55,9 *кг* соответственно отмечено 3 или 4 случая отравления людей, выразившихся в понижении уровня холинэстеразы. За этот же период не было случаев отравления людей, животных и рыб остатками I и II на растениях. А. Седых

37307. Антибиотик, обладающий фунгицидной и инсектицидной активностью, продукт жизнедеятельности *Streptomyces*. **Кравери, Джолитти** (An antibiotic with fungicidal and insecticidal activity produced by Streptomyces. Craveri R., Giolitti G.), Nature, 1957, 179, № 4573, 1307 (англ.)

Флавензомицин (I) — новое в-во, выделенное из продуктов жизнедеятельности *Streptomyces tanaschiensis*, имеет т. пл. 152 ± 2°, растворяется в воде, низших спиртах, эфирах уксусной к-ты, C_6H_6, C_5H_5N, ацетоне, диоксане и пропиленгликоле; не растворяется в эфире, петр. эфире, гексане, CCl_2 и CS_2. I устойчив в сухом виде и в виде р-ров в органич. р-рителях. Водн. р-ры необходимо сохранять при т-ре < 18° и pH 6—7,5. Летальная доза для мышей при введении в брюшину, под кожу и перорально равняется соответственно 1, 2 и 25 *мг/кг*. Р-ры I в конц-ии 0,05 *мг/мл* активны против *Saccharomyces* и *Penicillium*. Против некоторых насекомых, в том числе *Musca domestica* и *Locusta migratoria*. I эффективнее ДДТ в 10 раз. Л. Вольфсон

37308. Заметки о борьбе с *Oryctes rhinoceros* L. **с помощью инсектицидов. О'Коннор** (Notes on the control of *Oryctes rhinoceros* L. by the use of insecticides. O'Connor B. A.), Agric. J. (Fiji), 1957, 28, № 1-2, 15—18 (англ.)

Против *Oryctes*, наносящих вред кокосовым пальмам, использованы γ-ГХЦГ, малатион, диазинон и альдрин. Е. Гранин

37309. Эффективность некоторых синтетических и системных инсектицидов для борьбы с манговой щитовкой. Абдул Латиф, Чаудхури (Effectiveness of some synthetic and systemic insecticides for the chemical control of the mango mealy bug *Drosicha stebbingi* (Gr.). Abdul Latif, Chaudhury M. Ismail), Pakistan J. Scient. Res., 1957, 9, № 2, 63—71 (англ.)

Против *Drosicha stebbingi* (Cr.), повреждающей манго и другие фруктовые деревья, испытаны дильдрин, изодрин, эндрин, ГХЦГ, ДДТ, ганан, пестокс 99, фолидол E-605 и диазинон E-60. Против взрослых самок и нимф 2 последних препарата показали наилучший результат. Е. Гранин

37310. Изучение возможности применения газообразной смеси BF для дезинсекции пищевых продуктов. Ешке, Вальковяк (Badania nad możliwością zastosowania gazu BF do dezynsekcji produktów spożywczych. Jeszke Mieczysław, Walkowiak Felicja), Roczn. Państw. zakł. hig., 1957, 8, № 4, 341—347 (польск.; рез. русск., англ.)

Проверена возможность использования газообразного препарата BF (смесь $CHCl{=}CCl_2$ и $CHCl_2CHCl_2$) для дезинсекции пищевых продуктов (ПП) без их порчи. Исследования производились хим. и биологич. методами. ПП газировались в течение 24 час. при 17—26° и относительной влажности 46—60%. После проветривания (24—48 час.) определялось содержание

BF в спирт. вытяжке методами сожжения и нефелометрич. определения хлор-иона. Установлено, что продолжительность проветривания ПП должна быть ⩾48 час. Следы BF труднее удаляются из мелкоизмельченных ПП. Большое влияние на сорбционную и десорбционную способность ПП оказывает т-ра: при ее повышении сорбция и десорбция возрастают. Биологич. проба с белыми мышами дала отрицательные результаты со свежегазированными ПП и после их проветривания в течение 24 и 48 час. С. Яворовская

37311. **Способ уничтожения жуков домашнего усача** *Hylotrupes bajulus* L. **в Австралии. Хадлингтон, Кемпбелл** (A method for the control of the house longhorn beetle, *Hylotrupes bajulus* L., in Australia. Hadlington P., Campbell K. G.), Austral. Forestry, 1956, **20**, № 2, 89—95 (англ.)

При 24-часовой фумигации CH_3Br (72 *г/м*³) деревянных строений под палатками из поливинилхлорида достигнуто полное уничтожение повреждающих древесину *Hylotrupes bajulus* (L.) и *Lyctus brunneus* Steph. Л. Бочарова

37312. **Нормы расходов препаратов для опрыскивания, опрыскиватели и сроки химической борьбы с сорняками. Фейерабенд** (Spritzbrühmenge, Geräteeignung und Anwendungszeitpunkt bei der chemischen Unkrautbekämpfung. Feyerabend G.), Dtsch. Landwirtsch., 1957, **8**, № 12, 611—614 (нем.)

37313. **Методика определения гексахлорана и ДДТ в растительных пищевых продуктах. Русин Н. М.,** Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 10—11, 5—6

50—100 *г* высушенного и измельченного пищевого растительного продукта экстрагируют эфиром (I) в течение 3 час. Экстракт сушат Na_2SO_4, фильтруют, добавляют 20 *мл* 1 н. спирт. р-ра NaOH или KOH и кипятят в течение 1 часа. Большую часть I отгоняют, к остатку добавляют 10 *мл* бидистиллированной H_2O, 20 *мл* HNO_3 и экстрагируют 20 *мл* **I**. В водн. слое определяют Cl по Фольгарду и результаты пересчитывают на ДДТ или ГХЦГ. Одновременно ставят холостой опыт с тем же продуктом, но выращенным на почве не обработанной ДДТ и ГХЦГ. Метод позволяет определить 0,35 *мг* ДДТ и 0,097 *мг* ГХЦГ. Л. Вольфсон

37314. **Колориметрическое определение токсафена. Хорнстейн** (Colorimetric determination of toxaphene. Hornstein Irwin), J. Agric and Food Chem., 1957, **5**, № 6, 446—448 (англ.)

Метод определения токсафена (I) и стробана (II) в кол-вах соответственно 0,5 и 0,25 *мг* в 5 *мл* р-ра основан на взаимодействии некоторых составных частей I и II с тиомочевиной (III) в присутствии щелочи с образованием желтой окраски, поддающейся фотометрированию. 1 *мл* р-ра I в $(CH_3)_2CHOH$ (IV), содержащий 1 *мг* I, помещают в стеклянную трубку с притертой пробкой, откалиброванную на 5 *мл*, добавляют **IV** до объема 4 *мл* и 1 *мл* р-ра **III** + KOH. Трубку закрывают и нагревают в течение 1 часа при 70°, охлаждают до т-ры ∼20° и определяют абсорбцию при 400 *mμ* при помощи спектрофотометра Бекмана. Проверена возможность определения I в экстрактах люцерны и масла (молочного жира). Высушенную люцерну экстрагируют *н*-гексаном (V) и к части экстракта, соответствующей 250 *г* люцерны, добавляют 1 *мг* I. Экстракт упаривают и пропускают через хроматографич. колонку с силикатом Mg. В 5 образцах люцерны, содержащих 1—5 *мг* **I**, найдено 90—102% **I**. Масло (молочный жир) растворяли в CH_2Cl_2 (VI), р-р обрабатывали конц. H_2SO_4, р-ритель удаляли, а сухой остаток растворяли в смеси **V** и **VI** и пропускали через хроматографич. колонку. **I** найден в кол-ве 102%. Исследованы другие хлорсодержащие инсектициды — ДДТ, линдан, ГХЦГ, ТДЕ, хлордан и гептахлор, лишь последние два мешают определению **I** и **II**. Л. Вольфсон

37315. **Допустимые остатки от опрыскивания в Калифорнии. Леммон** (Spray residue enforcement in California. Lemmon Allen B.), Citrus Leaves, 1956, **36**, № 12, 9, 26 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 31324.

31316. **Вредное воздействие остатков инсектицидов на растения.—**, Агротикос тахидромос, 1957, **42**, № 119, 8—11 (греч.)

37317. **Связь между химическим строением и биологической активностью некоторых соединений, применявшихся для борьбы с пыльной головней ячменя. Земанек, Бартош** (Vztah mezi chemickou strukturou a biologickou účinností některých látek při potírání prašné sněti ječmenné. Zemánek Jiří, Bartoš Pavel), Sbor. Českosl. akad. zeměd. věd. Rostl. výroba, 1956, **29**, № 12, 1233—1240 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

В полевых и лабор. опытах на пыльной головне ячменя *Ustilago nuda* испытана токсичность 36 соединений: 2,5-дихлор-, 2,3,5-трихлор-, 2,6-дибром-, тетрахлор-(I), *n*-бензохинон (II), 2-хлор-, 2,5-дихлор-(III), тетрахлор-(IV), триметил-, окси-, гидрохинон (V), 2,3-дихлор-, 2,3-дибром-, 2-метил-1,4-нафтохинон, α-хлор-, 2,3-дибром-, антрахинон (VI), хлорацето-, тетрабром-, пирокатехин (VII), фенантренхинон, хингидрон, 4-хлоримин, гексахлорциклогексендион, 8-оксихинолин (VIII), сернокислый VIII, *o*-амино-(IX), *м*-аминофенол, протокатеховая (X), галловая к-ты, Na-соль хлораниловой к-ты, резорцин, дирезорцин, пирогаллол, флороглюцин. Наиболее эффективны в полевых условиях 0,05%-ные р-ры **I**, **IV**, **VI**, **VII**, **IX**, **X**. Замещение атомов H на Cl в ядре **II** и **V** повышает эффективность соединений, активность которых растет с увеличением числа атомов Cl. Гидрохиноны более токсичны, чем соответствующие хиноны, исключая **III**. Замещение атома H в орто-положении ядра фенола на OH или NH_2 повышает активность соединений. Л. Бочарова

37318. **Чувствительность косточковых плодовых растений к воздействию фунгицидов. Хаттон** (Reaction of stone fruit trees to fungicides. Hutton K. E.), Agric. Gaz. N. S. Wales, 1957, **68**, № 7, 357—359, 387—388 (англ.)

Применение бордосской жидкости (I), хлорокиси Cu (II) на миндале (M) в безлиственном состоянии не вызывает повреждений растений. Препараты S (III) не повреждают M, однако при высокой т-ре наблюдаются ожоги листвы. На абрикосе (A) **I**, **II**, **III**, каптан (**IV**) фитоцидны при применении в период вегетации; цирам (**V**) при использовании в засушливых районах и тирам (**VI**) не повреждают плодов и листвы A. На черешне (Ч) **I** (3—3—100) при применении в вегетационный период нефитоциден. ИСО (1—100) может применяться на равнинных участках задолго до уборки Ч. Обработка персика (П) в безлиственном состоянии **I** (10—10—100) не вызывает повреждений. Применение **I**, **II** в вегетационный период вызывает сильные ожоги, исключая орошаемые районы, где **I** (2—2—100) нефитотоксична на консервных разновидностях П, если **I** применялось вслед за орошением и если П не подвержен нападению тли. ИСО (1—20) убивает почки при обработке в период их набухания на ранних сортах П в прибрежных районах, не вызывая повреждений на средне- и позднеспелых сортах. Опрыскивание ранних сортов П ИСО (1—160) в вегетационный период вызывает дефолиацию. ИСО (1—160), (1—100) и (1—80) на равнинных участках не фитоциден для всех неопушенных и опушенных разновидностей П. Элементарная S

не фитоцидна для П, если т-ра воздуха не превышает 37—38°. IV вызывает красновато-коричневую окраску кожицы плодов П. I (10—10—100) не фитоцидна на сливе (С) и черносливе (ЧС) в безлиственном состоянии, I (2—2—100) не фитоцидна на европейской С в удаленных от моря и равнинных областях, но фитоцидна для ЧС и в прибрежных районах для С. ИСО фитоциден для ранних сортов С и ЧС в прибрежных районах. В других районах ИСО в конц-иях: (1—160), (1—100) и (1—80) не фитоциден при прохладной погоде для С и ЧС. Нет данных о фитотоксичности на М, Ч, С, ЧН органич. фунгицидов.

Н. Голышин

37319. Действие концентратов гербицидов, производных феноксиуксусной кислоты, при введении их через разрезы в порослевых деревьях. Леонард (Effect of phenoxy herbicide concentrates applied to cuts of sprouting tree species. Leonard O. A.), Weeds, 1957, 5, № 4, 291—303 (англ.)

Наибольшее поражение деревьев виргинского и черного дуба наблюдалось при нанесении гербицидов на заболонь при кольцевых срезах коры, сделанных через каждые 15 *см* у оснований стволов. 2,4-Д — наиболее эффективна, хорошо действовали 2,4,5-Т и α-(2,4,5-трихлорфенокси)-пропионовая к-та (в виде водорастворимых аминовых солей и бутоксипропиленгликолевого эфира). Аминовые соли 2М-4Х и α-(2,4-дихлорфенокси)-пропионовой к-ты менее эффективны. Монурон и аминотриазол нетоксичны при нанесении на срезы виргинского дуба.

Л. Стонов

37320. Влияние удаления коры и обработки ее 2,4,5-Т на *Acacia seyal* Del. Ли (The effect of ring-barking and 2,4,5-T applied as a bark paint on Acacia seyal Del. Lea J. D.), E. Afric. Agric. J., 1957, 23, № 2, 89—90 (англ.)

2%-ный р-р 2,4,5-Т в дизельном масле менее эффективно уничтожал различные виды акаций, чем метод срезания отдельных секций коры.

Л. Стонов

37321. Химическое уничтожение растений на линиях нефтепроводов и железных дорог. Вильсон (Chemical control of vegetation on pipe line rights-of-way. Wilson Neil G.), Pipe Line News, 1957, 29, № 9, 22, 24, 26, 28 (англ.)

Для уничтожения широколиственных однолетних сорняков применялась 2,4-Д; для поражения мескитового дерева или маклюры оранжевой применяют 2,4,5-Т или смесь ее с 2,4-Д, при этом большие деревья искореняют обработкой оснований стволов этими гербицидами. В местах расположения резервуаров для нефти и т. п. почву стерилизуют монуроном, $NH_2SO_3NH_4$ и β′-(2,4,5-трихлорфенокси)-этил-α,α-дихлорпропионатом.

Л. Стонов

37322. Применение гидразида малеиновой кислоты для торможения прорастания клубней картофеля при хранении. Контрейраш, Баптишта (A accão da hidrazida maleica na conservacão da batata. Efeito anti-abrolhante. Estudo comparativo da respiração (Qo_2), do teor em anidrido carbónico dos tecidos e da anatomia, em tubérculos tratados e não tratados. Contreiras J., Baptista J. E.), Agron. lusitana, 1956, 18, № 4, 301—349 (порт.; рез. англ.)

Предуборочное опрыскивание ботвы картофеля гидразидом малеиновой к-ты (I) в дозах 0,1, 1,5 и 2,5 *кг/га* не снижало урожая клубней, уменьшало развитие проростков и потери при хранении. Снижение урожая и сохранности клубней отмечено при опрыскивании I (2,5 *кг/га*) за 2,5 месяца до созревания.

Л. Стонов

37323. Влияние намачивания саженцев *Mentha piperita* L. раствором амида α-нафтилуксусной кислоты на содержание и качество эфирного масла. Мацеевская-Потапчикова, Каминская (Wpływ moczenia sadzonek w roztworach amidu kwasu α-naftylooctowego na zawartość i jakość olejku u *Mentha piperita* L. Maciejewska-Potapczykowa W., Kamińska T.), Roczn. nauk rolniczych, 1956, A74, № 1, 111—116 (польск.; рез. русск., англ.)

Намачивание саженцев *Mentha piperita* L. в р-ре амида α-нафтилуксусной к-ты (10^{-4} и 10^{-5}%) перед высаживанием их в почву увеличило содержание эфирного масла в ее листьях на 29—46% по сравнению с контрольными растениями; содержание ментола в эфирном масле обработанных растений повысилось на 4,5—9%.

По резюме автора

37324 Д. Опыт применения ДДТ и ГХЦГ против мух в Таджикистане и приобретение устойчивости к этим инсектицидам у *Musca domestica vicina* Macq. Левиев П. Я. Автореф. дисс. канд. биол. н., Среднеаз. ун-т, Ташкент, 1957

37325 П. Производство гексахлорциклогексана. Ден (Production of benzene hexachloride. Dehn Frederick C.) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2744146, 1.05.56

Для получения ГХЦГ Cl_2-газ пропускают при т-ре от —30 до +40° в смесь C_6H_6 и CH_2Cl_2 (или другого частично галоидированного углеводорода, содержащего ⩽4 атомов С) в присутствии катализатора — водн. р-ра CH_3COONa (CH_3COOK или другого растворимого в воде ацетата металла); при этом р-ция может идти в темноте со скоростью, позволяющей в течение 15 мин. превратить ⩾40% C_6H_6 в ГХЦГ, содержащий 15—19% γ-изомера. Оптимальные условия хлорирования — т-ра 15—30° в течение всего процесса (отвод тепла р-ции), хорошее перемешивание, соотношение в смеси $C_6H_6 : CH_2Cl_2 = 20 : 80$, 1 моль ацетата на 10—11 молей C_6H_6, подача Cl_2 со скоростью 6,45—22,5 *г/мин* на 100 *г* C_6H_6; р-цию (в стеклянном или никелевом сосуде, предварительно промытом азотом) ведут до превращения ~45% C_6H_6 в ГХЦГ, но не далее, во избежание засорения подводящих Cl_2 трубок кристаллами ГХЦГ. Часть продукта отфильтровывают, часть выделяют отгонкой р-рителя из бензольного слоя; непрореагировавший C_6H_6, CH_2Cl_2 и CH_3COONa без очистки вновь возвращают в процесс. Предложена также схема непрерывного хлорирования: в вертикальную охлаждаемую снаружи трубку емк. 500 *мл* загружают 55 *мл* C_6H_6, 220 *г* CH_2Cl_2, 220 *мл* 4,5%-ного водн. р-ра $CH_3COONa \cdot 3H_2O$; трубку промывают током N_2 и при перемешивании впускают Cl_2 со скоростью 4,6 *г/мин*. Когда прореагирует ~45% C_6H_6, в сосуд начинают подавать со скоростью 16,7 *г/мин* смесь C_6H_6 и CH_2Cl_2 и со скоростью 13,3 *г/мин* р-р CH_3COONa; продукт р-ции непрерывно удаляют через сливную трубку. Таким путем за 100—180 мин. получают 530—920 *г* ГХЦГ с содержанием 18,9% γ-изомера; Cl_2 при этом использовался на 80—85%. За счет увеличения подачи Cl_2 до 18 *г/мин* кол-во полученного ГХЦГ можно было увеличить до 1040 *г* за 90 мин.; однако при этом Cl_2 использовался только на 47%.

Г. Швиндлерман

37326 П. Инсектицидные составы, содержащие в качестве носителя песок. Ле-Во, Оруолл (Sand-grain core insecticidal composition. Les Veaux John F., Orwoll Edward F.) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2777795, 15.01.57

ГХЦГ, ДДТ, хлордан (или другой инсектицид) смешивают с 25—80% глины и размалывают до тонины помола 325 меш. Полученную смесь тщательно перемешивают с песком (имеющим частицы 20—60 меш); при этом песчинки плотно обволакиваются смесью глины и инсектицида. Полученный материал, содер-

жащий 80—95% песка, при авиационном опылении полей меньше относится ветром, чем обычные дусты; попадая на заболоченные или залитые водой площади, он не всплывает, как дуст, а погружается на дно и затем постепенно растворяется. Составы, где на песок были нанесены смеси из 30% ГХЦГ (содержащего 36% γ-изомера) и 70% бентонита; из 42% ГХЦГ и 58% глины; из 42% ГХЦГ, 19% фуллеровой земли и 38% бентонита полностью уничтожали личинок *Anopheles quadrimaculatus* и других комаров.

Г. Швиндлерман

37327 П. **Полихлорированный пирен как инсектицид.** Кенага (Polychlorinated pyrene as a parasiticide. Kenaga Eugene E.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2777794, 15.01.57

При хлорировании пирена (I) избытком жидкого Cl при т-ре —20° и ниже под давлением, позволяющим удерживать Cl_2 в жидкой фазе, на рассеянном дневном свете, при освещенности < 912 *лк* получают хлорпроизводное I (II), которое содержит 5,73—6,2 атома Cl на молекулу **I. II** является контактным и кишечным инсектицидом и применяется для опрыскивания растений в виде водн. дисперсий (содержащих 0,14—3,6 *г/л* II), которые готовят из концентратов и смачивающихся порошков, состоящих, напр.: из 90% II и 10% поверхностноактивного в-ва (ПВ) (туин 20); из 25% II, 65% ксилола и 10% ПВ (фениловый моноэфир полиэтиленгликоля); из 66% **II**, 26% диатомита и 8% ПВ (накконол NR и даксад № 27 в отношении 2:1).

Г. Швиндлерман

37328 П. **1,2,3,4,10,10- гексахлор- 1,4-эндометилен-5,8-эндоксо- 1, 4, 4а, 5, 8, 8а- гексагидро- 5- нафтальдегид.** Клейман (1,2,3,4,10,10-hexachloro-1,4-methano-5,8-oxa-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-5-naphthaldehyde. Kleiman Morton) [Velsicol Chemical Corp.]. Пат. США 2772294, 27.11.56

1,2,3,4,10,10-гексахлор-1,4-эндометилен- 5,8-эндоксо-1,4,4а,5,8,8а-гексагидро-5-нафтальдегид (I) получают взаимодействием 9,1 *г* 1,2,3,4,10,10-гексахлор-1,4-эндометилен- 5- оксиметил- 5,8- эндоксо- 1,4,4а,5,8,8а- гексагидронафталина с 13,5 *г* фенолята Al (II) и 200 *мл* ацетона (III). Смесь кипятят 24 часа, непрореагировавший III удаляют перегонкой, остаток охлаждают и экстрагируют эфиром. Эфирный р-р промывают разб. H_2SO_4, р-ром Na_2CO_3 и водой. После отгонки эфира получают **I. II** получают взаимодействием 99,5 *г* фенола с 10 *г* стружек Al, причем смесь плавят и нагревают до прекращения выделения H_2. **I** является инсектицидом и может применяться в форме дустов, препаратов для опрыскивания, приманок, эмульсий, аэрозолей или туманов, а также в комбинации с другими инсектицидами или синергистами. Токсичность I для вредных насекомых достаточно велика при дозе 1,21 *кг/га*. Введение некоторых функциональных групп сообщает I фунгистатич. свойства.

Л. Вольфсон

37329 П. **Способ получения фосфорсодержащих органических соединений.** Зальман (Verfahren zur Herstellung von Phosphor enthaltenden, organischen Verbindungen. Sallmann Richard) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 318815, 15.03.57

Фосфорорганические соединения общей ф-лы $A_1A_2P(=Z)Z_1[C(R_2)(R_3)]_nSR_4$ (I), где A_1 и A_2 — органич. остатки, связанные с атомом P через гетероатом, R_2 и R_3 — H или алкил, Z и Z_1 — O или S, R_4 — циклоалифатич. радикал, *n* — небольшое целое число, получаются при конденсации в-в ф-лы MeZ_1-$[C(R_2)(R_3)]_nSR_4$, где Me — металл, в особенности щелочной, Z_1, R_2, R_3, R_4 — то же, что в I, с в-вами общей ф-лы $(RX)(R_1Y)P(=Z)Hal$, где R и R_1 — алкил, циклоалкил, аралкил, арил или гетероциклич. радикал (метил, этил, пропил, изопропил, бутил, гексил, 2-этилбутил, октил, 2-бутилоктил, лаурил, октадецил, аллил, 2-хлорэтил, фенил, 2- и 4-хлорфенил, 2,4-дихлор-, 4-метокси-, 4-нитрофенил, нафтил, 4-дифенил, бензил, циклогексил, тетрагидрофурфурил, радикалы, содержащие родан-, циан- и эфирные группировки), X и Y — O, S, NH, $>N-R_1$, Hal — галоид, Z — то же, что в I. Р-ция протекает при комнатной или немного повышенной т-ре в среде органич. р-рителя (бензол, толуол, хлорбензол, ацетон, метилэтил- и метилпропилкетон), для ускорения р-ции добавляют каталитич. кол-ва Cu-порошка. 16 ч. циклогексил-β-оксиэтилсульфида растворяют в 40 ч. C_6H_6, добавляют 16 ч. K_2CO_3 и 0,5 ч. Cu-порошка и затем при 50—60° 18,8 ч. диэтилхлортиофосфата (II), смесь перемешивают 5 час. при 75°, KCl отфильтровывают, C_6H_6 промывают водой и отгоняют, получают O,O-диэтил-O-(2-циклогексилмеркаптоэтил)-тиофосфат (III), т. кип. 146—148°/0,01 *мм*. 7,2 ч. Δ^3-циклопентенил-β-оксиэтилсульфида (т. кип. 125—126°/14 *мм*) прибавляют к суспензии 1,2 ч. Na в 40 ч. толуола, перемешивают 30 мин. при 30°, добавляют 9,4 ч. **II**, смесь выдерживают 2 часа при т-ре ~20°, после добавления 5 ч. воды слой толуола отделяют, сушат, р-ритель отгоняют, летучие части отгоняют в высоком вакууме при 120° и получают O,O-диэтил-O-(2-Δ^3-циклопентенилмеркаптоэтил)-тиофосфат. Аналогично получены O,O-диэтил-S-(2-циклогексилмеркаптоэтил)-тиофосфат, тетраметилдиамидо- S-(2- циклогексилмеркаптоэтил)- тиофосфат. 10,7 ч. продукта присоединения тиогликоля к камфену (т. кип. 123—130°/0,2 *мм*) растворяют в 30 ч. C_6H_6, добавляют 8 ч. кальцинированного K_2CO_3, 0,3 ч. Cu-порошка и 9,4 ч. **II**, перемешивают 5 час. при 75°, KCl отфильтровывают, р-ритель отгоняют и получают 11 ч. нерастворимого в воде маслянистого продукта р-ции. I являются системными пестицидами и применяются в виде препаратов для опрыскивания или опыливания. Р-рителями служат спирты, нефть, фракции дегтя; наполнителями — каолин, гипс и бентонит с добавкой сульфитной целлюлозы или производных целлюлозы. К препаратам добавляют смачиватели, прилипатели, другие инсектициды и фунгициды. Бобы *Vicia fabae*, обработанные 0,001%-ной эмульсией **III**, сохраняют токсичность для *Doralis fabae* в течение 8 дней. 100%-ная гибель *D. fabae* наблюдается через 3 дня после подсаживания на листья обработанных растений.

И. Мильштейн

37330 П. **Способ получения фосфорсодержащих соединений.** Шмидт (Verfahren zur Herstellung von Phosphor enthaltenden Verbindungen. Schmidt Paul) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 318814, 15.03.47

Фосфорорганические соединения, содержащие группировку $(-O)_2P(=O)C(R_3)(R_4)C(=O)P(=O)(O-)_2$, где R_3 и R_4 — преимущественно H или галоид, образуются при взаимодействии в-в общей ф-лы $HalC(R_3)$-$(R_4)-C(=O)Hal$, где R_3 и R_4 — то же, что в первой ф-ле, Hal — галоид, с солями фосфитов $(RO)(R_1O)P$-(OMe), где R и R_1 — алкил, циклоалкил, арил и гетероциклич. радикал (метил, этил, пропил, изопропил, бутил, гексил, 2-этилбутил, 2-бутилоктил, октил, лаурил, октадецил, аллил, 2-хлорэтил, фенил, 2- и 4-хлорфенил, 2,4-дихлор-, 4-нитро-, 4-метоксифенил, нафтил, 4-дифенил, бензил, циклогексил, тетрагидрофурфурил, а также радикалы, содержащие родан-, циан- или эфирные группы), Me — металл, преимущественно щелочной. Полученные соединения применяются как добавки к смазочным средствам; некоторые из них активны по отношению к вредителям животных. В 800 ч. эфира суспендируют 14 ч. Na и прибавляют 84 ч. диэтилфосфита (I), нагревают 10 час. при 40°, при охлаждении добавляют 50 ч. хлорацетилхлорида, выдерживают 3 часа при ~20°, отфильтро-

вывают, р-ритель отгоняют, остаток перегоняют. Получают хлорацетилдиэтилфосфонат, т. кип. 108—110°/0,1 *мм*, диэтилфосфонацетилдиэтилфосфонат (**II**), т. кип. 128—129°/0,1 *мм*. Аналогично из **I**, Na и CCl_3COCl получают трихлорацетилдиэтилфосфонат, т. кип. 90°/0,2 *мм*, и диэтилфосфондихлорацетилфосфонат (**III**), т. кип. 123—124°/0,1 *мм*. **II** обладает миотич. действием при местном нанесении на глаз кролика; **III** сильно подавляет холинэстеразу сыворотки.

И. Мильштейн

37331 П. Способ получения эфиров тиофосфорной кислоты. Шрадер (Verfahren zur Herstellung von Thiophosphorsäureestern. Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 963872, 16.05.57

Взаимодействием галоидацетилуретанов с О,О-диалкилтиол- или -дитиофосфорными к-тами в виде их солей или в присутствии в-в, связывающих образующуюся HCl-к-ту, получают соединения общей ф-лы $(RO)_2P(X)SCH_2CONHCOOC_2H_5$ (**I**), где R — алкил, X = S (**Ia**) или O (**Iб**). **I** являются сильными инсектицидами, особенно по отношению к листовой тле; для теплокровных **I** малотоксичны. К 168 *г* хлорацетилуретана (**II**) и 186 *г* диэтилдитиофосфорной к-ты в 1,1 *л* спирта при 40—45° добавляют по каплям 1 *л* 1 н. NaOH, затем прибавляют 1,2 *л* воды и охлаждают, получая в осадке **Ia**, R = C_2H_5; выход 70%, т. пл. 73°, смертельная доза для крыс 1 *г/кг* (per os). К 23,5 *г* диизопропилдитиофосфата NH_4 в 150 *мл* метилэтилкетона (**III**) добавляют по каплям 16,8 *г* **II** в 150 *мл* **III** (60°, перемешивание); смесь выдерживают 1 час при 60° и разбавляют водой, получая после длительного стояния осадок **Ia**, R = *изо*-C_3H_7; выход 65%, т. пл. 40°. К 167 *г* **II** в 350 *мл* CH_3OH добавляют р-р 180 *г* диметилдитиофосфата Na в 300 *мл* воды; перемешивают 1 час при 80°, добавляют 500 *мл* холодной воды, отделяют полученное масло и растворяют еще в 400 *мл* C_6H_6. После сушки над Na_2SO_4 и отгонки р-рителя получен **Ia**, R = CH_3, выход 160 *г*; т. пл. 45° (масло кристаллизуется через день); доза в 100 *мг/кг* per os не вызывала у крыс никаких симптомов отравления. 66 *г* **II** в 200 *мл* **III** при 75° добавляют к 76 *г* диэтилтиолфосфата NH_4 в 200 *мл* **III**, выдерживают 1,5 часа при 75° и охлаждают до комнатной т-ры. Отделив осадок NH_4Cl и отогнав в вакууме **III**, растворяют остаток в $CHCl_3$, промывают водой, сушат Na_2SO_4 и отгоняют р-ритель; выход **Iб**, R = C_2H_5 (**IV**) 83%, т. пл. 44°. 0,01%-ная водн. суспензия **IV** убивает 100% листовой тли; 0,1%-ная суспензия применяется против яиц красного клещика; **IV** обладает системным действием.

Г. Швиндлерман

37332 П. S-трихлордиоксан-O,O-диалкилдитиофосфат и содержащие его пестициды. Бантин, Дайвли (Trichlorodioxanethiol S(O,O-dialkyl phosphorodithioate) and pesticides containing the same. Buntin George Allen, Diveley William R.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2766180, 9.10.56

Системные инсектициды, представляющие собой смесь S-2,2,3-трихлор-*n*-диоксан-5- и S-2,2,3-трихлор-*n*-диоксан-6-O,O-диалкилдитиофосфата (**I** — смесь), где алкил — C_2H_5 (**Ia**), CH_3 (**Iб**), *изо*-C_3H_7 (**Iв**), получают взаимодействием смеси 2,2,3,5- и 2,2,3,6-тетрахлордиоксанов (**II**) с диалкилдитиофосфорными к-тами в виде их солей или в присутствии в-в, связывающих выделяющийся HCl. При 90° диоксан хлорируют до 2,3-дихлордиоксана и затем при 135—140° — в **II** (от которой отделяют выпавшие кристаллич. изомеры). 45,2 *г* **II** при 80° по каплям добавляют к р-ру 78 *г* 95,5%-ной диэтилдитиофосфорной к-ты и 31,6 *г* пиридина в 160 *г* безводн. C_6H_6; после 5 час. кипячения смесь промывают водой для удаления пиридина и его солей, 5%-ным $NaHCO_3$, водой, сушат Na_2SO_4, отгоняют р-ритель при 100°/0,5 *мм*, получая 28 *г* **Ia**. Смешивая 1 *г* **Ia** с 1 *мл* C_6H_6 и 1 *мл* тунн 20, получают концентрат, из которого готовят 0,025—1%-ные водн. дисперсии. При опрыскивании гороховой тли на горохе 0,025%-ной эмульсией получена 100%-ная смертность тли в течение 48 час.; 0,5%-ная эмульсия уничтожала 80% двупятнистых клещей в течение 5 дней, 0,1%-ная — 80% *Prodenia eridania*. **Iб** и **Iв** получены аналогично **Ia** и показали примерно такую же активность; однако 0,05%-ная эмульсия **Iв** уничтожила только 80% гороховой тли.

Г. Швиндлерман

37333 П. S-3-галоидтетрагидропиран-2-O,O-диалкилдитиофосфаты и содержащие их пестициды. Дайвли (3-halo-2-tetrahydropyranthiol S-(O,O-dialkyl phosphorodithioate) and pesticides containing the same. Diveley William R.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2766171, 9.10.56

Инсектициды общей ф-лы $OCH_2CH_2CH_2CH(X)CHSP(S)(OR)_2$ (кольцо), где X = Cl (**I**) или Br (**II**), а R = CH_3 (**a**), C_2H_5 (**б**), C_3H_7, *изо*-C_3H_7 (**в**), C_4H_9, *втор*-C_4H_9 (**г**), получают взаимодействием соответствующего диэфира дитиофосфорной к-ты с 2,3-дихлор-(**III**) или дибромтетрагидропираном (**IV**) в инертном р-рителе в присутствии в-в, связывающих выделяющийся HCl; если исходят из **III**, то р-цию ведут при 30—110°, если из **IV** — при 10—50°, но не выше, чтобы избежать замещения в положении 3. Так, к р-ру **IV** (полученному добавлением 30 вес. ч. Br_2 к р-ру 16,8 вес. ч. тетрагидропирана в CCl_4 при 0°) добавляют по каплям при 10° р-р 37,2 вес. ч. O,O-диэтилдитиофосфорной к-ты и 15,8 вес. ч. C_5H_5N в 200 вес. ч. C_6H_6 (содержащего следы гидрохинона) и оставляют на 16 час. при т-ре ~20°; затем отделяют осадок $C_5H_5N \cdot HBr$, фильтрат промывают р-ром $NaHCO_3$, водой, сушат Na_2SO_4 и при 50°/1 *мм* отгоняют р-ритель, получая **IIб**, $n^{30}D$ 1,5460. Аналогично из **III** получены **Ia**, **Iб**, **Iг**. Из 30 вес. ч. O,O-диизопропилдитиофосфата K и 9,3 вес. ч. **III** в 200 вес. ч. CH_3OH после нагревания 6 час. до 65°, разбавления смеси эфиром, промывания водой, сушки и отгонки р-рителя получено 16 вес. ч. **Iв**. **I** применяют в виде 0,025—1%-ных водн. дисперсий (приготовленных с помощью поверхностноактивных в-в, напр., тунн-20), р-ров в органич. р-рителях, дустов и аэрозолей. При опрыскивании гороха, зараженного гороховой тлей, 0,1%-ными эмульсиями **IIб**, **Ia**, **Iб**, **Iв** получена 80—100%-ная смертность насекомых в течение 48 час. **Iг** вызвал 60—80%-ную смертность. 0,05%-ные эмульсии всех указанных в-в в течение 5 дней вызывали 60—80%-ную смертность двупятнистых клещей на лимской фасоли; 0,1%-ная эмульсия **Iб** уничтожала 80—100% мексиканского бобового жука.

Г. Швиндлерман

37334 П. Способ получения дихлортиофенов. Профт, Друкс (Verfahren zur Herstellung von Dichlorthiophenen. Profft Elmar, Drux Rudolf). Пат. ГДР 12011, 20.08.56

Дихлортиофены (**I**), применяемые в качестве промежуточных продуктов синтеза фармацевтич. в-в и для уничтожения вредителей, получают обработкой технич. тетрахлортетрагидротиофена (**II**) водно-спирт. р-ром щел. гидроокиси при нагревании, отгонкой с водяным паром образующихся **I** и перегонкой дистиллята после высушивания, или каталитич. дегалоидированием технич. **II** с помощью нагретой пемзы. Пример. К кипящему р-ру 3,2 *кг* NaOH в смеси 7 *л* спирта и 5 *л* воды прибавляют по каплям 4,1 *кг* технич. 2,3,4,5-**II**, затем кипятят еще 10 час., в горячую жидкость пропускают водяной пар. Из отгона с паром отделяют содержащую галоид часть дистиллята, сушат $CaCl_2$ и перегоняют. Получают 2220 *г* **I** (78% теоретич.), которые подвергают тонкой разгонке и вы-

делают фракции: 995 *г* 2,4-I, т. кип. 174°, 902 *г* 3,4-I, т. кип. 185° и 18 *г* 2,5-I, т. кип. 161°; переработкой промежуточных фракций можно получить еще некоторое кол-во I. Н. Эвергетова

37335 П. **Пестициды.** **Штумпф** (Schädlingsbekämpfungsmittel. Stumpf Walter) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 961406, 4.04.57

Хлорированные алифатич. карбоновые к-ты (**I**), содержащие ≥4 атомов C и >3 атомов Cl, получают хлорированием простых эфиров с последующим гидролизом продуктов р-ции. 44 *г* тетрагидрофурана (**II**) хлорируют при постепенном повышении т-ры (20—70°) до присоединения 7 атомов Cl, Cl_2 пропускают еще 1 день при 80°, продукт р-ции гидролизуют водой, водн. слой подкисляют HCl (к-та), экстрагируют, получают смесь тетра-(**III**), пента-(**IV**), гекса-(**V**) и гепта-(**VI**) хлормасляных к-т в виде густого масла, т. кип. 140—165°/12 *мм.* При обработке продукта р-ции $NaHCO_3$ получают Na-соль **IV** (**VII**); метиловый эфир **III** (**VIII**) образуется при обработке **III** избытком CH_3OH в присутствии H_2SO_4. 25 *г* полиэтиленгликоля (мол. в. 800) хлорируют, при т-ре 90° хлорирование прекращают, продукт р-ции выдерживают в вакууме и разделяют на 3 ч. 1 ч. обрабатывают известковым молоком, водн. слой подкисляют HCl (к-та), экстрагируют эфиром, получают смесь хлорированного полиэтиленгликоля (**IX**) и полиэтиленгликоль-моно- и дикарбоновых к-т (**X**). 2 и 3 ч. обрабатывают соответственно $NaHCO_3$ и CH_3OH и получают смеси **IX** и Na-солей **X** и **IX** и метиловых эфиров **X** (эфиры — **XI**). **I** являются контактными и кишечными инсектицидами и фумигантами, обладающими длительным действием и малой токсичностью для человека и теплокровных; к ним могут быть добавлены другие пестициды. **I** употребляются в виде дустов с добавкой обычных наполнителей, р-ров (р-рители: алифатич. кетоны, сложные эфиры, метилали, **II**, спирты, гликоли, растительные масла и др.), суспензий, эмульсий, аэрозолей или дымов. Пестицидные препараты применяют для смазывания или пропитки древесины, железа, камня, цемента, бумаги, волокна и ткани с целью защиты их от бактерий и грибов и для предотвращения обрастания под водой, а также для уничтожения клопов, блох, вшей и клещей. Соединения могут быть добавлены в краски, пигменты, смолы, пластмассы и пластификаторы, мыла и моющие средства. Для изучения инсектицидной активности р-рами **I** в 1 *мл* ацетона опрыскивали чашки Петри, в которые подсаживали 25 муравьев (перечисляются действующее начало, конц-ия в %, время полной гибели насекомых в час): **III**, 1, 12; **IV** — **VI**, 1, 2—4; **VII**, 1 (водн. р-р), 6; **VIII**, 0,1, 1; триэтаноламиновая соль **VI**, 0,2, 2; **IX** и **X**, 1, 4; **IX** и Na-соли **X**, 1, 1 день; **IX** и **XI**, 1, 5. 100%-ную смертность комнатных мух наблюдали через 10 час. при обработке 1%-ным тальковым дустом бензилового эфира **IV**.

И. Мильштейн

37336 П. **Способ получения эфиров ксантогеновой кислоты.** **Шрадер** (Verfahren zur Herstellung von Xanthogensäureestern. Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 962525, 25.04.57

Хлорметилалкил- (или арил-) тиоэфиры (получаемые из параформальдегида и алифатич. или ароматич. меркаптана при действии HCl (к-та)) взаимодействуют со щел. солями этилксантогеновой к-ты, давая эфиры общей ф-лы $C_2H_5OC(S)SCH_2SR$ (**I**), которые являются сильными инсектицидами и малотоксичны для теплокровных. К взвеси 48,6 *г* $C_2H_5OC(S)SK$ (**II**) в 200 *мл* метилэтилкетона (**III**) при 35—40° и перемешивании добавляют по каплям 35 *г* $ClCH_2SC_2H_5$; по окончании р-ции продукт выливают в воду, экстрагируют $CHCl_3$, получают 50 *г* **I**, $R = C_2H_5$ (**Ia**), т. кип. 100/1 *мм.* Аналогично из 81 *г* **II**, 400 *мл* **III**, и 70 *г* $ClCH_2SC_4H_9$ (т. кип. 70—61°/14 *мм*) при 45° получено 90 *г* **I**, $R = н\text{-}C_4H_9$ (**Iб**), т. кип. 125°/2 *мм*; из 81 *г* **II**, 400 *мл* **III** и 84 *г* $ClCH_2SC_6H_{11}$ (т. кип. 66°/2 *мм*) при 60° (1 час) получено 120 *г* **I**, $R = н\text{-}C_6H_{11}$, т. кип. 137°/2 *мм*; из 81 *г* **II**, 300 *мл* **III** и 86 *г* хлорметилбензилсульфида (т. кип. 95°/2 *мм*) получено 117 *г* **I**, $R = C_6H_5CH_2$ (**Iв**), т. кип. 173/2 *мм*; при получении **Iв** р-цию ведут сначала при 70°, затем 1 час при 80°. Из 48 *г* **II**, 300 *мл* **III** и 46 *г* хлорметилфенилсульфида (т. кип. 72—74°/1 *мм*) при 75° (1 час) получено 60 *г* **I**, $R = C_6H_5$ (**Iг**), т. кип. 115°/0,005 *мм*; аналогично из хлорметил-*п*-толилсульфида (т. кип. 88°/1 *мм*) получено 60 *г* **I**, R = *п*-толил; т. кип. 160°/2 *мм.* 0,1%-ные эмульсии **Ia** и **Iб** убивали 100% паутинных клещиков; 0,0001%-ные водн. р-ры **Iв** убивали личинок комара; листовая тля погибала при действии 0,01%-ных водн. р-ров **Iг**. Г. Швиндлерман

37337 П. **Циклогексилфениловый эфир полиалкиленгликоля как репеллент и метод его применения.** **Меласс** (Cyclohexyl-phenol-alkylene-oxide repellent and method. Melass Vivian H.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2759867, 21.08.56

Средством для отпугивания насекомых служат соединения общей ф-лы $C_6H_{11}C_6H_4O(C_3H_6O)_4(C_2H_4O)_nH$ (**I**) (где *n* от 7 до 9 включительно), получаемые конденсацией *о*-циклогексилфенола (**II**) с окисями алкиленов при 100—150° в присутствии щел. катализаторов. В автоклав, промытый азотом, вводят в р-цию 5 молей **II** и 12 *г* металлич. Na; затем смесь нагревают до 100° и при перемешивании вводят 20 молей окиси пропилена (**III**) под давлением, позволяющим удерживать **III** преимущественно в жидкой фазе. При 100—150° смесь выдерживают до тех пор, пока давление не упадет до атмосферного, что является признаком окончания р-ции. Затем вводят 40 молей окиси этилена и вновь ведут р-цию, так же, как с **III**. Полученный **I** — вязкая жидкость, d^{25} 1,071, $n^{25}D$ 1,4867, растворим в спирте, бензоле; для 10%-ного водн. р-ра характерна точка помутнения при 41—42°. В качестве репеллента **I** можно применять в виде нераз. продукта, в виде спирт. р-ров, вводить в состав мазей и кремов; чаще всего **I** применяют в виде 3%-ного водн. р-ра путем опрыскивания или нанесения кистью на обрабатываемую поверхность. На скот, опрыснутый р-ром **I**, в первый день после опрыскивания садилось скотских мух на 92% меньше, на второй день — на 83% и через 3 недели — на 63% меньше, чем на скот, не подвергавшийся опрыскиванию. Г. Швиндлерман

37338 П. **Составы на основе синтетических смол, содержащие вещества, привлекающие или отпугивающие насекомых** (Synthetic resin compositions containing insect attractants or insect repellents) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 723627, 9.02.55

Отверждающиеся составы для покрытия или пропитки текстильных материалов содержат в-ва, привлекающие (изовалериановая к-та, метилэвгенол или три-*п*-нитрофенилтиофосфат, одни или в смеси с инсектицидами) или отпугивающие насекомых (диметилфталат, 2-этил-2-бутилпропандиол-1,3, гелиотропин, *п*-метоксиацетофенон, N-дибутилацетоацетамид, пиретрум или аллетрин). Эти в-ва диспергируют в р-ре аминопласта в органич. р-рителе в кол-ве, достаточном для кристаллизации или выцветания их на поверхности состава после затвердевания. Аминопластами являются этерифицированные, напр., бутилированные, мочевино- и (или) меламиноформальдегидные конденсаты, пластифицированные касторовым маслом, трикрезилфосфатом или масляномодифицированными алкидными смолами. Составы содержат катализатор

отверждения, напр. серную, этилсерную, фосфорную или муравьиную к-ту, и затвердевают при обычной т-ре или т-ре ~ 90°. З. Нудельман

37339 П. Высококонцентрированные пастообразные средства защиты растений, в особенности препараты, содержащие серу. Лаубшат (Hochkonzentrierte Pflanzenschutzmittelpasten, insbesondere Schwefelpasten. Laubschat Carl-Otto) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 1002158, 18.07.57

Указанные пестицидные препараты получают добавлением наряду с диспергаторами, смачивателями и прилипателями небольших кол-в солей щел.-зем. металлов или их окисей и гидроокисей. Эти добавки препятствуют седиментации и не придают препаратам тиксотропных свойств. Напр., к 60%-ной дисперсии S, с величиной частиц 1—2 μ, добавляют 0,5% смачивателя и 0,5% тонкоразмельченного CaO или $Ca(OH)_2$ и готовят однородную пасту. И. Мильштейн

37340 П. *Бис*-(2-хлорэтил)-хлорфумарат, фунгицидный состав, содержащий это соединение, и метод его применения. Беннетт, Шлезингер (*Bis*-(2-chloroethyl) chlorofumarate, fungicidal composition of said compound and method of applying same. Bennett George E., Schlesinger Arthur H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2757119, 31.07.56

Бис-(2-хлорэтил)-хлорфумарат (I) — системный фунгицид, особенно эффективный против листовой ржавчины пшеницы и бобов — получают взаимодействием этиленхлоргидрина (II) с хлорфумаровой к-той (в присутствии дегидратирующих агентов) или с ее полным хлорангидридом (III) (бром- или йодангидридом). Напр., 3,74 *г* III добавляют в течение 10 мин. к 40,2 *г* II, перемешивают 1 час, перегоняют и получают **I**; выход 80%, т. кип. 170—175°/6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5041. I может применяться для опрыскивания с.-х. культур, для внесения в почву, а также для пропитки тканей, кож, мехов и т. п., в виде водн. дисперсий, р-ров в керосине и C_6H_6, дустов. При опрыскивании озимой пшеницы, зараженной грибком *Puccinia rubigovera tritici*, 0,25%-ной водн. эмульсией **I**, содержащей 0,1% поверхностноактивного в-ва (туин 20), растения не повреждались ржавчиной и развивались нормально. Родственные соединения — *бис*-(2-этилгексил)-хлорфумарат, ди-*н*-октилхлорфумарат, ди- *н*-октилхлормалеат и дидодецилхлормалеат в тех же условиях фунгицидной активности не проявили; диметилхлорфумарат оказался фитотоксичным. Г. Швиндлерман

37341 П. Фунгицидный препарат. Урбшат, Фробергер (Fungicide Mittel. Urbschat Ewald, Frohberger Paul-Ernst) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1001854, 4.07.57

Вещества общей ф-лы $(HON{=}R{=}NNHX)_nR_1$ (I), где R — одно- или многоядерный хиноидный остаток, R_1—H или органич. радикал, X = —CO—, —CS—, >C=NH, $—SO_2—$, *n* — целое число 1—3 (R_1 и X связаны непосредственно или через гетероатом O, N или S) применяются как фунгициды на бобовых культурах, кукурузе, сахарной свекле (СС), льне и хлопчатнике. Соединения получаются конденсацией монооксима хинонов или нитрозофенолов с моно- и полигидразидами моно- и поликарбоновых к-т, тио- и сульфокислот, семи- и тиосемикарбазидами, аминогуанидинами. I как протравители обеспечивают не только дезинфекцию семян (С), но и предохраняют вырастающие молодые растения от грибков (перечисляются. культура, протравитель, % содержания протравителя, кол-во I в *г* на 1 *кг* С, заболевание, кол-во здоровых растений, полученных из 100 С, при обработке **I**, фенилмеркурацетатом (2,2%, считая на Hg) и без обработки, время от наблюдения до обработки): СС, бензоилгидразон хиноноксима (II), 2,5, 6, корнеед, 144, 88, 66, 4 недели; горох (Г), **II**, 15, 2, —, 70, 45, 20, 24 дня; бобы, **II**, 10, 2, —, 92, 81, 3, 24 дня; СС, хлоргидрат CH = CH—N = CH—CH—C—CONH—N=C—CH=CH——C(NOH)—CH=CH, 5, 6, —, 125, —, 23, 4 недели, СС, CH=CH—N(Cl)=CH—CH=C—CONH—N=C—CH==CH—C(NOH)—CH=CH, 15, 6 —, 118, —, 76, 4 недели, СС, O—CH = CH—CH = C—CONH—N = C—CH = CH——C(NOH)CH=CH, 5, 6, —, 154, —, 40, 4 недели. При обработке С пшеницы (П), зараженных спорами пыльной головни, 5%-ным **II** в кол-ве 2 *г* на 1 *кг* С наблюдается почти полное угнетение спор. Аналогичные результаты получены при применении хиноноксимов формил-, ацетил-, цианацетил-, *п*-хлорбензоил-, *п*-нитробензоил-, бензолсульфогидразонов, дихинооксимоксаллилгидразона, хлорхиноноксимов бензоил- и ацетилгидразонов, С СС, инифицированные *Phoma betae* и *Phythium de Baryanum*, протравливают хиноноксимами гидразонов алкиловых эфиров угольной к-ты в дозе 6 *г* на 1 *кг* С, кол-во здоровых растений на 100 С через 4 недели после обработки равнялось соответственно для 5%- и 15%-ных препаратов эфиров: этилового, 110 и 86; метилового, 150 и 132; фенилового, 104 и 130. При опрыскивании р-рами I молодых растений П, инифицированных *Puccinia triticina*, через 12 дней получены следующие результаты [указаны I, степень подавления в баллах, при конц-ии I 0,1 и 0,3% (0 — полное подавление спор, 4 — сильное заражение)]: **II**, 0, 0, 1; диметилдитиокарбаминовая соль $CH_3NH—CH_2CONH—N{=}C—CH{=}CH—C(NOH)—$ $—CH{=}CH$ (**III**), 0,2, 0,4; солянокислая соль **III**, 0,6, 0,3. Смачивающаяся S в конц-ии 0,3% в тех же условиях полностью подавляла споры. I также защищают ячмень от *Erysiphe graminis* (указаны те же показатели): **II**, 0,5, 0,1; Na-соль **II**, 1, 0,5; $C_6H_6OC(O)NH—$ $—N{=}C—HC{=}CH—C(NOH)—CH{=}CH$, 0,6, 0,4. Обработка **II** почвы, пораженной фитопатогенными грибами, при дозе **II** 10 *г/м*² дает 58 здоровых растений Г из 100 С; в контрольном опыте без обработки — 12 здоровых растений. И. Мильштейн

37342 П. Триэтиламиновая соль N-2-тиазолилдитиокарбаминовой кислоты. Гаррис, Фишбак (Triethylamine salt of N-(2-thiazoyl)-dithiocarbamic acid. Harris Guy H., Fischback Bryant C.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2764593, 25.09.56

Триэтиламиновую соль N-2-тиазолилдитиокарбаминовой к-ты (I) (т. пл. 130°) получают взаимодействием 1 моля 2-аминотиазола, 1,1 моля триэтиламина и 1,1 моля CS_2, растворенных в 0,5 *л* эфира. Она выделяется фильтрованием смеси после нескольких дней стояния при т-ре ~ 20°. I применяют для борьбы с вредными насекомыми, бактериями и грибками (напр., *Rhizoctonia solani* и *Fusarium* spp.), а также как промежуточный продукт для получения N-2-тиазолилизотиоцианата. Г. Швиндлерман

37343 П. Способ уничтожения грибов, бактерий или вирусов. Нефф (Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, Bakterien oder Viren. Naeff Paul D.). Швейц. пат. 315516, 15.10.56

При конденсации альдегидов или кетонов (формальдегид, ацетальдегид, глиоксаль, альдозы, салициловый и коричный альдегиды, бенз-, циклопропан-, циклобутен-, тиофен-, пиррил-, пиридилальдегиды, фурфурол и т. д.) с амидами, содержащими ⩾1 активный атом H (мочевина, тиомочевина, циануровая к-та, дициан-

диамид, цианамид, уретан, биурет, гуанидин, меламин, бенз- и сульфаниламиды, амид пиридинкарбоновой к-ты), получают соединения, обладающие инсектицидными, фунгицидными, бактерицидными и (или) вирусоцидными свойствами. К в-вам добавляют прилипатели и смачиватели и употребляют в виде р-ров, суспензий или дустов. Напр., к 100 ч. воды добавляют 0,5 ч. диметилолмочевины и небольшое кол-во смачивателя; полученный р-р стабилен в течение суток. Виноград, обработанный этим р-ром, длительное время устойчив по отношению к мучнистой росе.

И. Мильштейн

37344 П. **Новые гербицидные составы** (Nouvelles compositions herbicides) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1125487, 31.10.56

Замещенные мочевины (ЗМ), обладающие гербицидным действием, имеют общие ф-лы: $R_n(A)C_6H_{4-n}$-$N(L)C(O)N(M)Q$ и $E_n(A)C_6H_{4-n}N(X)C(O)N(Y)Z$, где A и R — водород, галоид или лучше алкил или алкоксил, E — галоид, алкил или алкоксил, *n* — 1 или 2, L, M и Q — водород, формил (CHO) или алкил, 1 из этих заместителей — формил и 1 или 2 — алкилы, X, Y и Z — водород, ацил или алкил, при условии, что 1 из этих заместителей — ацил, а 1 или 2 — алкилы. Все алкилы, алкоксилы и ацилы содержат 1—4 атома C. В качестве заместителей предпочтительны Cl, CH_3, этил, ацетил, хлорацетил, дихлорацетил и трихлорацетил. ЗМ можно получить взаимодействием амидов к-т с изоцианатами по схемам: $CH_3CONHCH_3 + OCNC_6H_3Cl$-(3,4) → $CH_3CON(CH_3)CONHC_6H_3Cl_2$-(3,4) и $CH_3NCO + (HOC)HNC_6H_3Cl_2$-(3,4) → $CH_3NHCON(CHO)$-$C_6H_3Cl_2$-(3,4) или с галоидангидридами карбаминовых к-т по схеме: $(CH_3)_2NCOCl + (HOC)NHC_6H_3Cl_2$-(3,4) → $(CH_3)_2NCON(CHO)C_6H_3Cl$-(3,4). Р-ции проводят в ксилоле, толуоле или диоксане при 15—75° в присутствии избытка амида (10—20 мол.%). Напр., охлажденный до ~20° р-р 3,4-дихлорфенилизоцианата (получают прибавлением р-ра 48,6 ч. 3,4-дихлоранилина в 200 ч. ксилола к перемешиваемому р-ру 32 ч. фосгена в 185 ч. ксилола с последующим кипячением до прекращения выделения HCl-газа), смешивают с 18,6 ч. N-метилформамида (I) и кипятят 1 час. Получают 52,9 ч. N-3,4-дихлорфенил-N′-формил-N′-метилмочевины (II). Т. пл. 141—142°. N-*n*-хлорфенил-N′-формил-N′-метилмочевину (III) получают аналогично из 6 ч. I, 15,5 ч. *n*-хлорфенилизоцианата и 150 ч. толуола. Выход 77%, т. пл. 98—100°. N-3,4-дихлорфенил-N-формил-N′-метилмочевину (IV) готовят кипячением смеси 39,9 ч. 3,4-дихлорформанилида, 10,4 ч. метилизоцианата и 150 ч. C_6H_6, т. пл. 120—121°. Из других ЗМ упомянуты: N-фенил(V), N-2,4,5-трихлорфенил-, N-*м*-хлорфенил-, N-*n*-бромфенил-, N-*о*-хлорфенил-, N-*n*-толил-, N-*м*-толил-, N-*n*-изопропилфенил-, N-*n*-*втор*-бутилфенил-, N-3-хлор-4-метилфенил(VI)-, N-3-хлор-4-метоксифенил-, N-3-хлор-4-аллилоксифенил-, N-4-хлор-3-метилфенил- и N-3,4-диметилфенил-N′-формил- N′-метилмочевины, N-*n*-хлорфенил-, N-3,4-дихлорфенил(VII)-, N-*м*-хлорфенил- и N-2,4,5-трихлорфенил-N′-ацетил-N′-метилмочевины, N-*n*-хлорфенил-N′-пропионил-, N-3,4-дихлорфенил-N′-бутирил-, N-*n*-хлорфенил-N′-изобутирил-, N-*n*-хлорфенил-N′-трихлорацетил- и N-3,4-дихлорфенил-N′-акрил-N′-метилмочевины, N-3,4-дихлорфенил-N′-формил- и N-*n*-хлорфенил-N′-формил-N′-этил (VIII) мочевины, N-3,4-дихлорфенил-N′-формил(IX)-, N-*n*-хлорфенил-N′-формил- и N-фенил-N′-формил-N′-изопропилмочевины, N-3,4-дихлорфенил-N′-формил-N′-бутилмочевина, N-*n*-хлорфенил-N′-ацетил-N′-этилмочевина, N,N-диметил-N′-формил-N′-3,4-дихлорфенилмочевина, IV, N′-*n*-хлорфенил-N′-формил-N,N′-диметилмочевина, N-метил-N′-ацетил-N′-*n*-хлорфенилмочевина, N-этил-N′-формил-N′-фенилмочевина, N-этил-N′-формил-N′-*n*-хлорфенилмочевина, N-метил-N′-формил-N′-фенилмочевина, N,N-диметил-N′-формил-N′-*n*-хлорфенилмочевина (X), N-метил-N′-формил-N′-3-хлор-4-метилфенилмочевина, N-метил-N′-формил-N′-3-метилфенилмочевина, N-метил-N′-бутирил-N′-фенилмочевина и NN,-диметил-N′-фенилмочевина. Гербицидные составы, содержащие ЗМ, можно применять для обработки почвы или растений с целью уничтожения сорняков в посевах хлопчатника и злаков. Их готовят обычными способами; можно добавлять другие гербициды, удобрения, инсектициды и фунгициды. Напр., в качестве смачивающихся порошков применяют смеси (в ч.): 1) II 75, фуллеровой земли (XI) 23,75, 50%-ной Na-соли лаурилсульфата 1 и метилцеллюлозы (XII) (вязкость 15 *спуаз*) 0,25, 2) III 80, дибутилфенилфенолдисульфоната Na 2 и бентонита 18; 3) IX 95 и сульфированного нефтяного масла 5. Составы дустов для опыливания: 20 ч. V, 80 ч. талька или 5 ч. VII, 4 ч. хлопкового масла и 91 ч. муки из скорлупы орехов. Порошки, диспергируемые в смеси масла и воды, содержат (в ч.): II 70, алкиларилполиэфира (XIII) 4 и XI 26 или VIII 80, продукта присоединения окиси этилена к смеси стеариновой и лауриновой к-т 4 и пирофиллита 16. Жидкие концентраты эмульсий содержат (в ч.): IV 25, сульфата высшего алифатич. спирта 2, гулака (диспергатор) (XIV) 3 и очищ. керосина (ОК) 70 или X 30, XIII 3, XII 1 и ОК 66. Гранулированные составы содержат (в ч.): II 10, XIV 3, углеводородного масла 1, декстрина 20 и XI 66 или VI 7, XIV 3, ОК 1, желатины 25 и талька 64. Величина гранул 3—6 *мм*. Обработка водн. дисперсией 80%-ного порошка III посевов хлопчатника или зерновых в дозах 1,1, 3,3 и 6,7 *кг/га* уничтожает соответственно 88, 98 и 100% сорняков.

К. Бокарев

37345 П. Соль 3-амино-1,2,4-триазола и пентахлорфенола. Томпсон, Аллен (Pentachlorophenol salt of 3-amino-1,2,4-triazole. Thompson Donald F., Allen William W.) [American Chemical Paint Co.]. Пат. США 2764594, 25.09.56

Имеющую гербицидные свойства пентахлорфенольную соль 3-амино-1,2,4-триазола (I) получают выпариванием спирт. р-ра эквимолекулярных кол-в C_6Cl_5OH и 3-амино-1,2,4-триазола до начала выпадения кристаллов. Т-ра плавления I 163,4—164,3° (из сп.), растворимость при 24° в 100 *мл* воды 0,041 *г*, спирта 15,01 *г*, *изо*-C_3H_7OH 9,30 *г*.

Г. Швиндлерман

См. также: Родентициды: синтез 36290. Инсектициды: синтез 36274; 14526Бх; хим. св-ва 36279; анализ 35978, 37652; действие на холинэстеразу 13434Бх; токсикология 14609Бх. Бактерициды и фунгициды: синтез 36217; произ-во 37364; предохранение древесины 37623, 37625, 37631—37633; апельсинов 37881; свежей капусты 37891; использование в косметике и гигиене 37364; токсикология 14608Бх. Регуляторы роста: синтез 36167, 36204; выделение из растений 13913Бх; анализ 13255Бх; действие на растения 36658; 13908—13912Бх; 13914—13917Бх; токсикология 14607Бх

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

37346. Культивирование эфироносных растений и производство эфирных масел в Венгрии. Биттера (La culture des plantes aromatiques et la production des huiles essentielles en Hongrie. Bittera Jules), Inds parfum. et cosmét., 1957, 12, № 12, 393—398 (франц.)

Приведены: перечень культивируемых и дикорастущих эфиромасличных растений и данные об эфирных

маслах ВНР (масла перечной мяты, кориандра, аниса, *Lavendula officinalis* Chaix и других разновидностей лаванды, мускатного шалфея, укропа, ангелики, майорана, можжевельника, полыни, тысячелистника и др.). Указано, что содержание кетонов (в пересчете на ирон) в масле *Iris germanice* 17,3%; *I. florentina* 13,9%; *I. pallida* 16,4%. Кроме того перечислен ряд эфиромасличных растений, находящихся в периоде испытаний. Е. Смольянинова

37347. Производство эфирных масел в Северной Америке. Гентер (La production d'huiles essentielles en Amérique du Nord. Guenther Ernest), Inds parfum et cosmét., 1957, **12**, № 6, 198—203 (франц.)

Описано состояние произ-ва в Северной Америке эфирных масел: полыни, *Chenopodium ambrosoides* L., разновидность *anthelminticum* (L.) A. Gray; *Gaultheria procumbens* L., *Betula lenta* L., *Sassafras albidum* Nutt.; *Juniperus virginiana*, *Thuya occidentalis* L., канадской ели. Начало см. РЖХим, 1958, 15606. Е. Смольянинова

37348. О некоторых эфирных маслах дикой флоры Лукании. Ла-Фаче (Su alcune essenze della flora spontanea della Lucania. La Face Domenico), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., ilii veget., sapini, 1957, 39, № 1, 21—25 (итал.)

Изучены эфирные масла 7 растений дикой флоры провинции Лукания, Италия. В листьях лаванды (*Lavandula officinalis*) содержание масла 0,740 и 0,867% (для растений, собранных на абс. высоте 1400 *м* и 850 *м*); $n^{20}D$ 1,4591 и 1,4600; d^{15} 0,8870 и 0,8864; $[\alpha]^{15}D$ —6°, и —5,6°; эфиров 30,7 и 28,7%; свободных спиртов 43,95 и 44,15%; всех спиртов 67,66 и 66,73%; кетонов 4,72 и 4,58%, цинеола нет; растворяется в 3 ч. 90%-ного спирта. В листьях мяты (*Mentha pulegium*) сортов *villosa* и *hirsuta* содержится соответственно 0,550 и 0,290% масла, $d^{20}D$ 1,4720 и 1,4784; d^{15} 0,9278 и 0,9241; $[\alpha]^{15}D$ +13,12° и +15°; процент спиртов (по ментолу) 7,20 и 8,15; процент кетонов 46,30 и 54,50; растворяется в 2 и 2,3 ч. 70%-ного спирта. В листьях котовика (*Satureja nepeta*), собранного на высоте 550 *м*, содержится 0,210% масла, $n^{20}D$ 1,4840, d^{15} 0,960; $[\alpha]^{15}D$ +4,36°; эфиров 3,60%; спиртов 11,30%; кетонов 57,90%; растворяется в 7 ч. 70%-ного спирта. Листья розмарина (*Rosmarinus officinalis*), собранные на тирренском и ионич. побережье Лукании, содержали 0,220 и 0,290% масла; $n^{20}D$ 1,4708 и 17,4698; d^{15} 0,9050 и 0,8988; $[\alpha]^{15}D$ +4,18° и +2,18°; эфиров 3,92 и 7,18%; свободных спиртов 16,63 и 7,66%; всех спиртов 19,71 и 13,30%; растворяется в 3 ч. и в 10 ч. 80%-ного спирта. Масло отличается высоким содержанием эфиров борнеола, цинеола и камфоры. Эфирное масло шалфея (*Salvia officinalis*), содержащееся в листьях в кол-ве 0,385%, имело $n^{20}D$ 1,4695, d^{15} 0,9135, $[\alpha]^{15}D$ +9,12°; эфиров 6,53%; спиртов 14,73%, следы цинеола, кетонов 28,11%, растворяется в 5 ч. 80%-ного спирта. Майоран (*Origanum vulgare*), растущий на высоте 900 *м*, содержал 0,313% масла, $n^{20}D$ 1,4910, d^{15} 0,900, $[\alpha]^{15}D$ —14,48°; эфиров 4,57%; спиртов 15,49%; фенолов 4,00%; растворяется в 2 ч. 80%-ного спирта. Листья дикого укропа, собранные в 2 различных местностях на высоте 600 *м*, содержали 0,340 и 0,450% масла; $n^{20}D$ 1,4990 и 1,4998, d^{15} 0,965 и 0,966; $[\alpha]^{15}D$ +15,36° и +18,12°; эфиров 7,18, 7,84%; спиртов 18,94, 18,36%, растворяется в 6 ч. и 7 ч. 85%-ного спирта. А. Верещагин

37349. Получение эфирных масел. Карролл (Le Commonwealth, source d'huiles essentielles. Carroll M. F.), Inds. parfum et cosmét., 1957, **12**, № 12, 406—411 (франц.)

Приведены данные по получению эфирных масел (ЭМ) в Австралии (эвкалиптовое, цитрусовые), в Индии (лемонграссовое, санталовое, цитронелловое и пальмарозы), на Цейлоне (цитронелловое), Антильских о-вах (цитрусовое, гераниевое, кедровое, пряности, лавровое), в британских владениях в восточной Африке (лемонграссовое), в Занзибаре (гвоздичное), на Сейшельских о-вах (пачули, листья корицы). Приведен перечень наиболее распространенных ЭМ, описано их применение, обработка и выделение отдельных компонентов. Указано, что развитие синтеза природных душистых в-в подавляет развитие эфиромасличной пром-сти. Е. Смольянинова

37350. Калужский комбинат синтетических душистых веществ. Будагян И. А., Кусмауль К. В., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 12, 11—13

37351. Некоторые проблемы производства душистых веществ в Венгрии. Лакнер (A hazai illatanyaggyártás néhány problémája. Lakner Antal), Olaj, szappan, kozmetika, 1955, szeptember-október, 11—12 (венг.)

37352. Получение ароматических альдегидов. Часть 2, 3, 4, 5, 6, 7. Кулька (The preparation of aromatic aldehydes Part 2, 3, 4, 5, 6, 7. Kulka Kurt), Amer. Perfumer and Arom., 1957, 69, № 5, 42; № 6, 31—32; **70**, № 1, 39—40; № 2, 45—48, 50; № 3, 47—50; № 4, 54—58 (англ.)

Обсуждается вопрос о получении ароматич. альдегидов с помощью формилирования с N-метилформанилидом, р-ций Оппенауера, Реймана — Тимана, Дуффа, каталитич. окисления спиртов над Cu, Ag, Ag — Cu, CuCrO; с помощью $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, CrO_3, MnO_2, SeO_2, *трет*-бутилхромата, хлорсукцинимидом, бромсукцинимидом, натрийгипохлоритом; окислением оксибензиловых спиртов (нитрозный метод); р-ций восстановления производных бензойной к-ты с амальгамой Na, по Роземунду, с $LiAlH_4$ и т. д. Приведены примеры и рецептура. Библ. 129 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 67387. Н. Соловьева

37353. Химическое исследование и душистые вещества. Шифтан (Chemical research and perfumes. Siftan Ernest), Drug and Cosm. Ind., 1957, 80, № 2, 168—169, 264—266 (англ.)

Отмечены положительные результаты исследований по синтезу душистых в-в (ДВ) и перспективы применения парфюмерных изделий, полученных на основе синтетич. ДВ. С. Корэ

37354. Факторы, влияющие на фиксацию отдушки на коже. Уэлс (Factors affecting the persistence of perfumes on the skin. Wells F. V.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, **30**, № 9, 925—932 (англ.)

Обзор. Библ. 24 назв. И. В.

37355. Влияние душистых веществ на туалетное мыло при хранении. Молдавская С. А., Дмитриева Е. С., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 9, 24—27

Проведены наблюдения за поведением некоторых душистых в-в в мыле (М) при хранении. Для этого М с душистыми композициями, а также с 16 индивидуальными душистыми в-вами и натуральными эфирными маслами хранили 4—6 месяцев на свету в открытом виде и в темноте (упакованные). Во все образцы М добавляли 0,5% окиси цинка и 1% отдушки. Душистые в-ва вводились в мыльную отдушку в виде 10%-ного р-ра в спирте в кол-ве 0,5%, считая на душистые в-ва. Красители в мыло не добавлялись. Изоэвгенол и метилантранилат вызывают резкое общее потемнение М и пятнообразование. Вредное влияние оказывает на качество М находящийся в композициях цитраль (особенно в смеси с метилантранилатом). Мускус окрашивает М в ярко-желтый цвет и играет роль фиксатора в смеси с другими в-вами. Экстракт дубового мха вызывает оливковое окрашивание. Фенилуксусная к-та вызывает образование белого налета. Хорошо ведут себя в М кориандровое масло, ионон, кумарин, ацетиланизол, масло мускатного шалфея,

обелин, композиции «Золотая Звезда», «Юбилей Советской Армии», «Рекорд-трефль», «Экспресс», «Магнолия».
М. Землянухина

37356. **Производные ланолина и его препараты. Часть II. Барнетт** (Lanolin derivatives and modifications. Part 2. Barnett Gabriel), Drug and Cosm. Ind., 1957, 80, № 6, 744—745, 845—853 (англ.)

Обзор производных ланолина. Рассмотрены получение, свойства, применение гидрированного ланолина, этиленоксипроизводных ланолина, а также спец. ланолинов. Приведены их торговые названия. Библ. 105 назв. Часть I см. РЖХим, 1958, 19115.
И. Вольфензон

37357. **Диметилгидантоин и его производные в косметике.**— (Dimethyl hydantoin and its derivatives. Some suggested applications in cosmetics.—), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1957, 30, № 12, 1266—1269 (англ.)

Рекомендуется применять в косметич. препаратах монометилолдиметилгидантоин (I), т. пл. 110°, и диметилгидантоинформальдегидную смолу (II), т. размягч. 59—80°, *d* 1,30 (описан синтез I и II). При нагревании р-ра I в кислой среде или в присутствии аминов постепенно выделяется CH_2O, присоединяющийся к I в кол-ве 19%, что позволяет применять I в косметич. препаратах в качестве не имеющего запаха донора CH_2O, в качестве дезодоранта и средства, предотвращающего развитие микрофлоры и плесени (в кол-ве 0,1—1%) в шампунях, кремах, пастах, лосьонах. II применяется в косметич. препаратах для волос, иногда в смеси с шеллаком или поливинилпирролидоном. Приведен перечень органич. в-в, смешивающихся с водн. р-ром II. Указаны меры безопасности при получении порошкообразной II. Приведены рецептуры некоторых косметич. препаратов, содержащих I и II.
Е. Смольянинова

37358. **Глицерин в косметических и туалетных препаратах. Уэлс** (La glycérine dans les cosmétiques et les produits de toilette. Wells F.-V.), Parfums, cosmét., savons, 1957, № 141, 27—31 (франц.)

Обзор применения глицерина в косметич. препаратах, в частности в различных кремах; методы изготовления и рецептура кремов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 26304.
Е. Смольянинова

37359. **Обзор по применению силиконовых масел в мазях и кремах. Эрнст** (Eine Übersicht über die Verwendungsmöglichkeiten von Siliconölen zu Salben und Cremes. Ernst Günther), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 20, 575 (нем.)

Описано применение силиконового масла (СМ), введенного в кол-ве 10% в основу эмульсионных кремов типа М/В и В/М и в лечебные мази. Кремы с СМ хорошо усваиваются кожей, служат средством для профилактики и лечения дерматозов. Приведены 4 рецептуры крема с СМ для сухой и жирной кожи. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 70028.
И. Милованова

37360. **Влияние состава спиртов шерстяного жира на стабильность эмульсий в мазях, приготовленных на основе этих спиртов. Стейскал, Выгнанек** (Der Einfluß der Zusammensetzung von Wollfettalkoholen auf die Stabilität der Emulsionsformen von Wollfettalkoholsalben. Stejskal J., Vyhnanek K.), Parfüm. Kosmetik, 1957, 38, № 10, 566—567 (нем.)

Присутствие тритерпеновых спиртов (I) в спиртах шерстяного жира (II), главным образом холестерина и других, препятствует образованию стабильных эмульсий при получении основ мазей. Для отделения I смесь II настаивают в течение 2—3 час. с абс. метанолом. Нерастворимые в метаноле I отфильтровывают, из фильтрата удаляют метанол в вакууме, остаток сушат до постоянного веса. Рекомендуется производить колич. определение I и холестерина в II видоизмененным спектрофотометрич. методом в р-ре 1,4-диоксана. Метод подробно описан. Е. Шепеленкова

37361. **Влияние соотношения компонентов на качество эмульсий. Системы, содержащие вазелин — раствор метилцеллюлозы — глицерин. Сунье-Арбусса** (Influencia de la proporcion de los componentes en el signo de una emulsion. Sistemas vaselina — solucion de metilcelulosa glicerina. Suñe Arbussá Jose M.), Galenica acta, 1955, 8, № 3, 217—224 (исп.)

Готовят 2%-ные и 4%-ные р-ры метилцеллюлозы «Celacol 450» (I) в воде. При добавлении 40 ч. 2%-ного или 50 ч. 4%-ного р-ра I к 100 ч. вазелина полученные смеси остаются стабильными больше месяца. Глицерин (II) добавляют для предотвращения потери воды. В системе с 2%-ным р-ром I водн. фаза преобладает при соотношении компонентов: 20% р-ра I и 4% II или 40% р-ра I и 2% II. При работе с 4%-ным р-ром I для преобладания водн. фазы требуется 20% р-ра I и 2% II; при увеличении кол-ва I достаточно добавить 1% II. Подтверждено, что можно готовить мази с преобладанием жирорастворимой или водн. фазы, в зависимости от кол-в добавляемых к вазелину в-в.
И. Гонса́лес

37362. **Образование гелей жирами, маслами и органическими веществами под действием коллоидальных адсорбентов. Бенсман** (Geli dei grassi, degli olii e delle sostanze organiche con attapulgite. Bensmann C. H. N.), Olii miner. grassi e saponi colori, e vernici, 1957, 34, № 6, 273—278 (итал.; рез. англ., нем., франц., исп.)

Описано свойство препарата «Пермагель», представляющего собой мелкоизмельченную колл. форму активированной земли Флоридин, стабилизировать самые различные виды колл. систем от гелей до суспензий и дисперсий. Это свойство позволяет применять препарат для стабилизирования различных продуктов: кремов для бритья, зубных паст, сапожной ваксы, мастик и т. д. Описано приготовление таких стабилизированных продуктов.
А. Верещагин

37363. **Дезодоранты и средства против пота. Часть 2. Кларман** (Deodorants and antiperspirants. Part 2. Klarmann Eimil G.), Drug and Cosm. Ind., 1957, 81, № 2, 176—178, 244—253 (англ.)

Критический обзор существующих рецептур средств против пота. Библ. 80 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 26307.
Б. Смольянинова

37364. **Антисептические и противогрибковые средства в косметике и гигиене. Морелль** (Antifongiques et antiseptiques en cosmétique et en hygiène. Morelle Jean), Inds parfum et cosmét., 1957, 12, № 4, 136—140 (франц.)

Приведен перечень фунгицидов, применяемых при консервировании. Особенно отмечены эфиры *n*-оксибензойной к-ты с указанием безвредных доз, применяемых в косметике. Также перечислены антисептики, имеющие применение в гигиене (2,2′-диокси-3,5,6,3′,5′,6′-гексахлордифенилметан и др.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 5769. Е. Смольянинова

37365. **Состав воды для волос. Шварц** (Der Aufbau des Haarwassers. Schwarz Hans), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 11, 324—325 (нем.)

Вода для волос (В), представляющая собой отдушенный водно-спирт. экстракт некоторых растений (напр., березовых листьев), является хорошим средством для ухода за волосами, особенно при заболеваниях кожи головы: *Alopecia seborrhoica, Parakeratose, Seborrhoica oleosa* и др. При отдушивании следует помнить, что некоторые душистые в-ва могут оказывать раздражающее действие. Парфюмерную композицию сначала растворяют в 94%-ном спирте и после выдерживания

в течение суток добавляют в В в кол-ве 0,5%. Не рекомендуется применять в В глицерин. И. Милованова

37366. **Действие неизмененных соков проросших семян на кожу. Ровести, Маньо** (Sur l'action eudermique des sucs intégraux de semences germées. Rovesti Paolo, Magno Bianca), Parfum. mod., 1956, 48, № 54, 80—85 (франц.)

Изучены свойства соков проросших семян (ячменя, хлебных злаков, кукурузы, лупина) и определены их константы, pH; вкус; цвет; d^{15}; кол-во сухого экстракта (просушивание при 100°); зольность; процент сахаров (реактив Фелинга); общее кол-во N, жиров, витаминов: A, B_1, C, E, F. Описаны методы выделения сока и освобождения его от жиров. Добавление антибиотиков к сокам предохраняет их от потемнения и выпадения осадка при хранении. При испытании действия соков на кожу получены положительные результаты.

Е. Смольянинова

37367. **Анализ летучих компонентов аэрозолей. Части I, II. Рут, Маури** (Analysis of volatile aerosol constituents. Parts I, II. Root M. J., Maury M. J.), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 3, 75—78, 109—111; № 4, 101, 103, 105, 107 (англ.)

Описан анализ с помощью газовой хроматографии. Приведены хроматограммы смесей различных распыляющих в-в, входящих в состав аэрозолей.

Е. Смольянинова

37368 П. **Способ производства гексаэфира инозита и пантотеновой кислоты. Мюктер, Келлер, Хёнен** (Verfahren zur Herstellung von Inosithexapantothensäureester. Mückter Heinrich, Keller Herbert, Hoenen Lambert) [Chemie Grünenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 962883, 2.05.57

Патентуется гексапантотенат инозита (I) как средство борьбы с заболеванием волос и как средство, вводимое в воду для волос и косметич. препараты. Про-из-во I сводится к получению промежуточного эфира инозита (II — инозит) с неорганич. к-той, который затем переэтерифицируется пантотеновой к-той. При переэтерификации освобождающаяся минер. к-та должна удаляться из реакционной смеси. В случае сернокислых эфиров II это достигается, напр., взаимодействием их с пантотенатом Ca. Пример 1. 18 *г* II растворяют в 600 *мл* H_2SO_4, р-р сгущают в вакууме. Полученный коричневый сироп растворяют в 500 *мл* воды и при перемешивании соединяют с 142,8 *г* пантотената Ca. Образующийся сульфат Ca отделяют фильтрованием. Фильтрат подвергают сухому вымораживанию. Получают продукт в виде длинных прозрачных игл с т. пл. 68—70°. Выход продукта ~90%. Пример 2. При перемешивании в 65,3 *мл* свежей дистил. хлорсульфоновой к-ты в течение 15—20 мин. вносят небольшими порциями 30 *г* II. Перемешивают дальше в течение часа при ~20° и затем нагревают на водяной бане до прекращения выделения HCl и до застывания реакционной смеси в белую гигроскопич. массу — сернокислый эфир II (III — эфир), с т. пл. 151—154°. 16 *г* III вносят при внешнем охлаждении в 100 *мл* ледяной воды, сюда же по каплям при перемешивании вносят 34,6 *г* пантотената Ca и 100 *мл* воды. После 6 час. перемешивания добавляют 5,37 *г* $Ca(OH)_2$ и продолжают перемешивать еще 8 час., после чего сульфат Ca осаждают фильтрованием, фильтрат нейтрализуют $NaHCO_3$ и затем выпаривают до сухого в вакууме. Остаток растворяют в абс. спирте, нерастворимую часть отфильтровывают и фильтрат упаривают в вакууме. Последнюю операцию проводят дважды. Получают I в форме белых гигроскопичных кристаллов с т. пл. 68—70°.

И. Милованова

37369 П. **Средство защиты от действия света. Кшикалла, Полеман, Клинг** (Lichtschutzmittel. Krzikalla Hans, Pohlemann Heinz, Kling Karl-Erich) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 959402, 7.03.57

Показано, что 1,3,4-оксадиазолы (I), 1,3,4-тиодиазолы (II) и 1,2,4-триазолы (III), не имеющие сульфамидных групп, обладают гораздо более сильными защитными свойствами, чем гетероциклич. замещ. сульфамиды. Могут применяться также различные замещ. при одном или двух C-атомах (алкил-, арилалкил-, арил- или циклоалкилпроизводные). Функциональные группы замещ. производных, в свою очередь, могут содержать различные заместители. Разнообразие производных I, II и III позволяет выбрать, смотря по необходимости, растворимые в маслах, воде и спиртах и имеющие максимум поглощения в пределах 290—320 *мμ*. Нужное действие можно получить смешением различных соединений этого ряда. При добавлении 1—10% I, II и III к обычным основам средств защиты от света — вазелину, маслам, полигликолям и др., новые средства защиты имеют при толщине слоя 0,01 *мм* максим. пропускную способность света с длиной волн 313 *мμ* — 5%. Многие представители этого ряда в-в не описаны в литературе. Получают их обычными методами, напр. из симметричных или несимметричных замещ. диацилгидразинов, отщеплением воды или р-цией с пентасульфидом фосфора или аммиаком под давлением. Указаны максимумы поглощения для некоторых соединений.

Л. Шулов

37370 П. **Светозащитные средства. Энгельхард, Хальтер, Бретт** (Lichtschutzmittel. Engelhard Hermann, Halter Klaus, Brett Reinhart). Пат. ФРГ 934431, 20.10.55

Доп. к пат. ФРГ 919505 (РЖХим, 1958, 22494). Жидкие светозащитные средства представляют собой водн. р-р (напр., 20%-ный) галогенированного (в частности в *о*- или *м*-положении, предпочтительно бромом) бензил-α-пиридилдиметиламиноэтиламина или его соли. К р-ру может быть добавлена *п*-аминосалициловая к-та, а также водорастворимые полимеры, в частности, водорастворимый поливиниловый спирт (в кол-ве 10—20%), до получения маслянистого продукта. Р-ры могут содержать 2 и более указанных галоидопроизводных или их солей и небольшое кол-во красителя.

Я. Кантор

37371 П. **Применение 1-окси-2-метил-4-ациламинонафталина как дезинфицирующего средства. Вольф** (Verwendung von 1-Oxy-2-methyl-4-acylaminonapthalinen als Desinfektionsmittel. Wolf Franz) [Nordmark-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 945784, 19.07.56

Для использования 1-окси-2-метил-4-ациламинонафталина (I) как дезинфицирующего и противогрибкового средства в косметич. составах для волос и устранения возможного при этом окрашивания прибавляют небольшое кол-во бензойной, оксибензойной к-ты, их солей, или эфиров. Пример. Растворяют 0,2 *г* I в 100 *мл* 50%-ного спирта и прибавляют 0,1% C_6H_5COOH.

О. Магидсон

37372 П. **Способ получения средства для чистки зубов. Бранденбергер, Боссар** (Verfahren zur Herstellung eines Zahnputzmittels. Brandenberger Jacques Edwin, Bossard François Jean). Пат. ФРГ 959586, 7.03.57

В состав средства ухода за зубами вводят NaCl в виде водн. р-ра с добавкой глицерина; р-р смешивается с подходящим носителем, содержащим полирующее в-во и жировую основу. Исходный р-р состоит (в %): из 10—25 NaCl, 25—50 воды и 25—50 глицерина. Примеры. 1. Смешивают 12 *г* колл. каолина или бентонита и 25 *г* мелкоизмельченного $CaCO_3$. К смеси добавляют 60 *г* нагретого до 100° солевого р-ра, в котором в смеси равных кол-в воды и глицерина раство-

рено 10 *г* NaCl. Охлаждают полученную кашицу до 50° и добавляют 7 *г* смеси равных кол-в парафинового масла и вазелина. Жиры равномерно распределяются по всей массе. Благодаря бентониту получают устойчивую эмульсию. 2. К порошкообразной смеси (в *г*): $CaCO_3$ 15, $Ca_3(PO_4)_2$ 3, каолина 20 и бентонита 4, добавляют 2—3 расплавленных жиров, массу тщательно перемешивают для равномерного распределения жиров и эмульгируют бентонитом. Затем добавляют на холоду р-р, состоящий (в *г*): из 26 воды, 18 глицерина и 11 NaCl. Энергичное перемешивание дает устойчивую зубную пасту. Добавление небольших кол-в душистых в-в (анисового или мятного масла) придает пасте приятный вкус. Л. Шулов

37373 П. **Способ получения лака для ногтей, образующего стойкую душистую пленку. Пихльмайр** (Verfahren zur Herstellung eines Fingernagellacks, der einen anhaltend duftenden Film bildet. Pichlmayr Hans). Пат. ФРГ 946841, 9.08.56

Способ основан на том, что одно или несколько эфирных масел (I) растворяют в размягчителе, растворяющем как I, так и поливинилацетат (II) и нитроцеллюлозу (III), и вызывающем набухание II и III, напр., в дибутилфталате или диоктилфталате; р-р, в свою очередь, растворяют в II и полученный р-р смешивают с р-ром III в смеси высококипящих р-рителей без запаха или со слабым запахом. Чтобы получить стойкий р-р необходимо придерживаться следующего порядка: I растворяют в размягчителе, р-р вносят в III и затем массу смешивают с р-ром III. Так образуется система из 4 взаиморастворимых фаз, из которой получают прозрачную, хорошо пристающую блестящую пленку. I не испаряется из таких пленок в течение нескольких месяцев. Пример. Лак содержит (в ч.): III 7, метанол или этанол 14, монометиловый эфир гликоля 28, моноэтиловый эфир диэтиленгликоля 2, хлористый метилен 30. Затем прибавляют р-р I (6) в дибутилфталате (5) и II (8). Л. Михельсон

37374 П. **Средства для прочного преобразования формы человеческих волос при температуре между 20 и 200°. Зафир, Крамер** (Mittel zur dauerhaften Formveränderung des menschlichen Haares bei Temperaturen zwischen 20 und 200°. Saphir Johannes, Kramer Edwin) [Fa. Hans Schwarzkopf]. Пат. ФРГ 958501, 21.02.57

Средством преобразования волос (завивка или распрямление волос) является состав, содержащий соль α- и β-тиомолочной к-ты, в совокупности с солью цистеина с аммиаком, амином или каким-нибудь одно- или многовалентным металлом. Восстановленные в-ва (сульфиты, сульфиды, тиогликолят) находятся в соединении с тиолактатами или как примеси. Препарат на базе цистеината с тиолактатом или солями β-меркаптопропионовой к-ты выпускается в жидком виде, в виде таблеток или пасты. Паста выпускается в тубах, банках; жидкий препарат в ампулах или флаконах. Паста для перманента состоит (в %) из 20 цистеината Na, 5 аммоний-α-тиолактата, 5 сульфита аммония, 10 бората аммония, 5 тилозы, 55 воды. Обработка волос пастой состоит из трех последовательных стадий: растворения пасты в воде или водно-спирт. смеси и нанесения ее на волосы, затем волосы обрабатывают окислительными средствами (перекисью водорода, перкарбонатом, перборатом и др.) при одновременной кислотной обработке солями слабых или летучих оснований или летучими к-тами (ацетат или лактат аммония). И. Милованова

37375 П. **Новый химический способ нагревания мешочков, предназначенных для завивки волос. Пайо** (Nouveau procédé chimique pour sachet chauffant destiné à l'ondulation des cheveux. Pailliot Alfred). Франц. пат. 1113281, 26.03.56

Перманентная завивка горячая или теплая может быть осуществлена посредством бумаги, пропитанной металлич. солью, реагирующей с алюминием. Нагреваемые таким образом мешочки достигают т-ры достаточно высокой для завивки волос. До сих пор мешочки, предназначенные для таких целей содержали соли ртути (дихлорид и нитрат), являющиеся в-вами ядовитыми, употребление которых запрещено Министерством здравоохранения. Этот недостаток устраняется использованием других в-в, выделяющих тепло, напр. при действии окислителей (перманганат калия) на многоатомные спирты или соединения типа глюкозы и т. д. При соединении двух реактивов в момент употребления создается повышение т-ры, достаточное для произ-ва завивки. Пример: окислитель вводится в мешочек из бумаги, а восстанавливаемый агент находится в растворенном состоянии. Р-р вводится смачиванием ткани или фильтровальной бумаги, которая накладывается на одну из сторон мешочка. Соединение реактивов происходит на бигуди, которые удерживаются при помощи щипцов. При этом процессе достигается т-ра 50—180° в зависимости от взятого восстанавливаемого агента. Е. Кабошина

См. также: Эфирные масла *A. capillaris* 36407. Исследование компонентов эф. масел 35955. Определение кетонов 35956

ФОТ ГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

37376. **Работы советских ученых в области действия света на фотографические слои. Мейкляр П. В.,** Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 6, 459—468

Обзорная статья состоит из разделов: светочувствительность эмульсионных кристаллов и фотографич. слоя; нарушение закона взаимозаместимости; эффект прерывистого освещения; разрушение скрытого изображения красными лучами; регрессия скрытого изображения; оптич. сенсибилизация. Библ. 94 назв. К. Мархилевич

37377. **Проявление фенидоном. Эггерт, Пфистер** (Entwicklung mit «Phenidon». Eggert J., Pfister K.), Schweiz. Photo-Rundschau, 1957, 22, № 17, 370—372; № 18, 393—397; № 19, 413—417 (нем.)

В 1-й серии опытов на трех пленках Илфорд испытывали проявители (П): 1) фенидоногидрохиноновый — гидрохинон 5,0 *г*, фенидон 0,2 *г*, $K_2S_2O_5$ 0,9 *г*, Na_2SO_3 100 *г*, $Na_2B_4O_7$ 3,0 *г*, H_3BO_3 3,5 *г*, KBr 1,0 *г*, бензотриазол 0,35 *г*, вода до 1 *л*; 2) метологидрохиноновый — без бензотриазола; вместо фенидона — метол 1,6 *г*; 3) фенидоногидрохиноновый — Na_2SO_3 100 *г*, гидрохинон 5,0 *г*, $Na_2B_4O_7$ 2,0 *г*, H_3BO_3 1,0 *г*, KBr 1,0 *г*, фенидон 0,2 *г*, бензотриазол 0,35 *г*, вода до 1 *л*; 4) метологидрохиноновый — без бензотриазола; вместо фенидона — метол 16 *г*. По характеристич. кривым определяли чувствительность (по плотности $0{,}1 + D_0$), градацию (средний градиент в интервале экспозиций $\Delta \lg H = 1{,}5$ от точки для определения чувствительности) и вуаль, как функции времени проявления. Величины чувствительности и вуали оказались близкими. Фенидоновые П работали более контрастно. Во 2-й серии опытов на 11 пленках Илфорд, Агфа, Феррания, Геверт, Кодак, Перутц, Шлёсснер испытывали П: 1) фенидоногидрохиноновый: Na_2SO_3 100 *г*, гидрохинон 5,0 *г*, $Na_2B_4O_7$ 3,0 *г*, H_3BO_3 3,5 *г*, фенидон 0,2 *г*, KBr 1,0 *г*, вода до 1 *л*; 2) Кодак *D*-76 (забуференный) метол 2 *г*, Na_2SO_3 100 *г*, $Na_2B_4O_7$ 8,0 *г*, H_3BO_3 8,0 *г*, вода до 1 *л*. В 10 случаях из 11 в фенидоногидрохиноновом П достигалась равная (с *D*-76) или несколько более

высокая чувствительность, большая вуаль и равная или близкая градация. В 3-й серии опытов для определения истощаемости на пленке Илфорд FP-3 испытывали П: 1) фенидоногидрохиноновый: Na_2SO_3 12,5 *г*, гидрохинон 1,33 *г*, K_2CO_3 6,25 *г*, фенидон 0,04 *г*, KBr 0,33 *г*, бензотриазол 0,1 *г*, вода до 1 *л*; 2) метологидрохиноновый — без бензотриазола; вместо фенидона — метол 0,33 *г*. Освещенные пленки проявляли в спец. приборе; определяли кол-во Ag по Фольгарду. Применяли сенситометрич. контроль истощения для трех скоростей перемешивания. После проявления 6 *м* пленки при определенной скорости перемешивания метологидрохиноновый П восстановил 0,62 *мг* Ag на 1 *см* длины пленки, а фенидоногидрохиноновый 0,68 *мг*. При более сильном перемешивании кол-ва Ag были соответственно равны 0,47 и 0,58, а при более слабом — 0,58 и 0,59. Сравнение зависимости чувствительности и градации от кол-ва проявленной пленки показало, что фенидоногидрохиноновый П истощается медленнее. В 4-й серии опытов определяли зернистость по коэф. Калье ($K = 100 \lg Q$, где Q — коэф. Калье при плотности $D = 0{,}5$; K — зернистость) и визуальной оценкой увеличений. Зернистость фенидоногидрохиноновых и метологидрохиноновых П практически одинакова. К. Мархилевич

37378. О механизме фотографического проявления с участием гидразина. Зеликман В. Л., Дмитриева В. А., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 6, 437—444

Для исследования применяли AgBr,J-эмульсии со средним размером зерен 0,2, 0,56, 0,7, 0,81 и 2,84 μ^2 и проявитель состава: метол 2 *г*, гидрохинон 10 *г*, Na_2SO_3 30 *г*, Na_2CO_3 30 *г*, KBr 4 *г*, бензотриазол 0,05 *г*, ди-Na-соль этилендиаминтетрауксусной к-ты 0,5 *г*, гидразинсульфат (I) — переменное кол-во, вода до 1 *л*. Проявитель применяли после суточного стояния. Исследовалась зависимость влияния I на проявление от различных факторов. С увеличением среднего размера эмульсионных зерен оптимальное кол-во I закономерно снижается. Влияние I в отношении повышения чувствительности увеличивается с уменьшением размера зерен и с уменьшением ϱ (отношение веса желатины к весу Ag). При высоких ϱ (11,2) влияние I отсутствует. Для эмульсии со средним размером зерен 0,81 μ^2 значительно повышается чувствительность и уменьшается коэф. контрастности с продолжительностью хим. созревания, причем вуаль увеличивается. Оптич. сенсибилизация усиливает влияние I, а сенсибилизация Au снижает. Фотометрич. эквивалент (опыты с эмульсиями среднего размера зерен 0,20 и 0,81 μ^2) не зависит от наличия I. Исследование зависимости проявления от т-ры (при среднем размере зерен 0,81 μ^2) при различных конц-иях I (0,05—0,4 *г/л*) не показало заметных отклонений оптич. плотности как изображения, так и вуали. Исследование однослойных препаратов показало преимущественное вуалирование наиболее мелких зерен. Отмечены 3 стадии проявления с I: стадия адсорбции I на активных центрах, в которой влияние I практически отсутствует; стадия взаимодействия адсорбированного I с хиноном, причем образующийся семихинон в первую очередь восстанавливает зерна с наиболее активными сублатентными центрами; стадия неизбирательного восстановления в результате увеличения конц-ии семихинона. К. Мархилевич

37379. Влияние сульфита на скорость проявления экспонированных фотографических слоев. Даннеберг, Штауде (Der Einfluß von Sulfit auf die Entwicklungsgeschwindigkeit belichteter photographischer Schichten. Danneberg R., Staude H.), Photogr. Korresp., 1957, 93, № 12, 179—190 (нем.)

Исследовалось влияние Na_2SO_3 (I) в различных конц-иях для трех проявителей (П) с углекислой щелочью: метолового (МП), гидрохинонового (ГП) и пирокатехинового (ПП). Результаты представлены в виде: 1) характеристич. кривых для различных конц-ий I при постоянном времени проявления; 2) кривых зависимости плотности от времени проявления при постоянной экспозиции для различных конц-ий I; 3) кривых зависимости плотности от конц-ии сульфита при постоянной экспозиции для различных времен проявления.

1. МП. Контраст и максим. плотность возрастают с увеличением конц-ии I от 0 до 0,60 моля в *л*, а затем при увеличении конц-ии до 2,78 моля в *л* уменьшаются. Кривые зависимости оптич. плотности от времени проявления (при постоянной экспозиции) для различных конц-ий I идут вначале (до 2 мин.) круто, затем более полого. Скорость проявления, определяемая тангенсом угла наклона кривых, возрастает до конц-ии I между 0,30 и 0,60 моля в *л*, проходит через максимум и затем убывает. В отсутствие I скорость после 4 мин. равна нулю. Кривые зависимости оптич. плотности от конц-ии I при различных продолжительностях проявления (при постоянной экспозиции) проходят через максимумы, соответствующие определенным конц-иям I, причем с увеличением времени проявления максимум смещается в сторону больших конц-ий.

2. ГП. Характеристич. кривые при различных конц-иях I почти не имеют (в отличие от МП) области недодержек. При очень малых конц-иях I характеристич. кривая идет очень круто и несколько смещается влево; это явление яснее выражено при меньшем времени проявления. При возрастании конц-ии до 0,3 моля в *л* кривые идут более полого, а затем более круто. Различие во влиянии конц-ии I видно также из сравнения кривых зависимости плотности от времени проявления и от конц-ии I с соответствующими кривыми МП.

3. ПП. При коротком проявлении (2 мин.) характеристич. кривые при различных конц-иях I идут более полого, чем при МП, а при продолжительном — более круто и имеют меньшую область недодержек. По сравнению с ГП характеристич. кривые, соответствующие малым конц-иям I, идут более полого, а при высоких конц-иях — круче. С удлинением проявления кривые сближаются больше, чем при МП и ГП. В соответствии с изменением характеристич. кривых кривые плотность — время проявления и плотность — конц-ия I также отличаются от соответствующих кривых МП и ГП. К. Мархилевич

37380. Усиление фотографического изображения. Остер (Intensification of the photographic image. Oster Gerald), Nature, 1957, 180, № 4597, 1275 (англ.)

Квантовый выход Ag галоидосеребряной фотографич. эмульсии достигается порядка 10^9 и может быть увеличен в 10^6 раз вследствие полимеризации. Применяемые в проявителях ароматич. амины при проявлении образуют семихинон, который может вызвать полимеризацию виниловых мономеров. Один семихиноновый радикал, образующийся при восстановлении атома Ag, может увеличить квантовый выход до 10^{15}. Полимеризация виниловых мономеров начинается, когда освещенные кристаллы галоидного серебра находятся в контакте с *n*-аминофенолом при pH 8. Водн. суспензию кристаллов AgBr (размер $\sim 1\ \mu$) с малым кол-вом клея в качестве стабилизатора экспонировали синими лучами, после чего делили на 2 части, одна из которых была проявлена 0,1 *M* р-ром *n*-аминофенолхлоргидрата при pH 8, а другая — таким же р-ром, содержащим 20 вес.% акрилата Ca. Через 15 мин. суспензия с мономером — интенсивно черная с большим кол-вом осадка, а без мономера — стабильная темно-коричневая. Не экспонированные светом суспензии не

изменялись независимо от того, содержался или не содержался мономер в проявителе. При обычном проявлении слабоэкспонированной фотографич. пластинки получалось едва заметное изображение. При проявлении *п*-аминофенолом и мономером при коротком нагревании до 35° получалось интенсивное черное изображение, однако за счет потери разрешающей способности.

К. Мархилевич

37381. **Экспериментальная рецептура для обработки пленки эктахром Е-2. Томсон** (Experimental formulae for E-2 processing of Ektachrome. Thomson C. Leslie), Brit. J. Photogr., 1957, **104**, № 5092, 724—725 (англ.)

Рекомендуются р-ры для обработки пленки эктахром. Первый проявитель: метол 5 *г*, Na_2SO_3 25 *г*, гидрохинон 5 *г*, Na_2CO_3 25 *г*, KBr 20%-ный р-р 10 *мл*, KJ 0,1%-ный р-р 10 *мл*, KCNS 20%-ный р-р 10 *мл*, противовуалирующее в-во «Джонсон 142» 5 *мл*, вода до 1 *л*. Дубитель: 3%-ный р-р $KCr(SO_4)_2$. Цветной проявитель: бензиловый спирт 5 *мл*, Na_2SO_3 5 *г*, NaOH 5 *г*, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 25 *г*, CD-3 [4-амино-N-этил-(β-метансульфаминоэтил)-*м*-толуидинсульфат] 10 *г*, ди-Na-соль этилендиаминтетрауксусной к-ты 6 *г*, цитразиновая к-та 1 *г*, вода до 1 *л*. Осветляюще-фиксирующий р-р: $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 150 *г*, $NaHSO_4$ 15 *г*, вода до 1 *л*. Отбеливающий р-р: $K_3Fe(CN)_6$ 50 *г*, $K_2Cr_2O_7$ 5 *г*, KBr 15 *г*, вода до 1 *л*. Стабилизирующий р-р: формалин 25 *мл*, смачивающее в-во «Джонсон 326» 5 *мл*, вода до 1 *л*. Наибольшей точности состава требует цветной проявитель. Бензиловый спирт способствует проникновению проявителя в слой к частицам компоненты. Действие в-ва СД-3 усиливается солью этилендиаминтетрауксусной к-ты. Изменение конц-ии СД-3 ведет к нарушению цветового тона. Цитразиновую к-ту вводят в качестве замедлителя, в отсутствие ее изображение становится очень плотным. Проявитель очень чувствителен к KBr, поэтому проявитель используют один раз. При повторном использовании повышают конц-ию соли этилендиаминтетрауксусной к-ты или же в исходный проявитель вводят малые кол-ва KBr (0,2 *г/л*) и одновременно увеличивают конц-ию соли этилендиаминтетрауксусной к-ты на 2 *г/л*.

К. Мархилевич

37382. **Фотографическое впечатывание надписей в черно-белые и цветные фильмы с применением защитного материала. Киснер, Меррей** (Superimposed titles on black-and-white and color films by a photo-resist method. Kisner W. I., Murray J. J.), J. Soc. Motion Picture and Telev. Engrs, 1957, 66, № 11, 692—693 (англ.)

При впечатывании надписей применяют защитный материал Kodak Photo Resist (KPR), хорошо наносимый при электрич. освещении умеренной интенсивности на различные поверхности напылением, купанием или при помощи набрасывающего ролика и способный воспроизводить мелкие детали изображения. Слои KPR чувствительны к УФ-лучам, и экспонирование обычно проводят светом дуговой лампы с угольными электродами. Под действием УФ-лучей слой задубливается. На мелкозернистой позитивной пленке делают негатив текста надписи, а с негатива на той же пленке — позитив. На слой фильма наносят смесь равных объемов KPR и толуола, сушат и проводят печать с позитива надписи, причем освещенные места задубливаются; затем проводят проявление в органич. р-рителе для удаления незадубленных участков KPR. После промывки и сушки разрушают слой в изображениях букв 0,5%-ным р-ром NaClO и удаляют KPR механически. Описанный способ применим при соответствующем оборудовании для получения надписей на кинофильмах.

К. Мархилевич

37383. **Замена коллоидных слоев желатиновыми галоидосеребряными слоями. Циммерман** (Ist die Kollodiumphotographie im Begriff, durch Silbersalzgelatine abgelöst zu werden? Zimmermann Kurt), Vermessungstechn. Rundschau, 1957, 19, № 10, 335—339 (нем.)

Рассматриваются преимущества и недостатки способов мокрого коллодионного, AgBr-коллодионного и с желатиновыми галоидосеребряными слоями. Последний имеет преимущества: применение как стеклянной, так и целлулоидной подложки; постоянство свойств, прочность слоя, хорошая сохраняемость, удобство хранения. Воспроизведение деталей и резкость точек растра у галоидосеребряных слоев не хуже, чем в коллодионном способе. Указанными преимуществами и тем, что коллодионный способ сложен и неудобен, в особенности при больших форматах стекла, объясняется вытеснение коллодионного способа.

К. Мархилевич

37384 П. **Новые мероцианины, их применение и способы получения. Джеффрис** (Nouvelles mérocyanines, procédé pour leur préparation et leurs applications. Jeffreys Roy Arthur) [Kodak — Pathé]. Франц. пат. 1110355, 13.02.56

Мероцианины, производные имидазолин-2-тион-4-она (И), ф-лы $RN(Z)-(CH{=}CH)_n-C{=}(CHCH)_m{=}C-N(R'')-C(S)-N(R')-CO$ (I) получают взаимодействием 1-ацил-3-алкил(арил)-И ф-лы $H_2C-N(R'')-C(S)-N(R')-CO$ (II) с четвертичными солями гетероциклич. соединений ф-лы $[RN(Z){=}(CHCH)_n{=}C-D]^+ \cdot X^-$ (III), где R — алкил; R′ — алкил, циклоалкил или арил; R″ — ацил; $n = 0$ или 1; $m = 0$, 1 или 2; Z — неметаллич. атомы для построения гетероциклич. остатков, применяемых в синтезе цианиновых красителей; D — алкилмеркапто, арилмеркапто, β-ариламиновинил или δ-ариламино-1,3-бутадиенил, X — анион. Конденсацию проводят в спирте, эфире, ацетоне или диоксане при наличии органич. оснований или алкоголятов щел. металлов. II получают нагреванием карбоксиметилтиомочевин ф-лы $R'N-C(S)-N-CH_2COOH$ (IV) в ангидридах органич. к-т $R''-O-R''$, где R′ и R″ — указанные выше группы. Константы II не приведены. IV получают 24-часовым кипячением в водн. спирт. среде N-дитиокарбэтоксигликоколя с первичным амином $R'NH_2$ в присутствии KOH. Выпавший после подкисления осадок перекристаллизовывают из смеси $CH_3COOC_2H_5$ и легкого бензина. Пример. К р-ру 53,7 *г* N-дитиокарбэтоксигликоколя и 16,8 *г* KOH в смеси 45 *мл* воды и 90 *мл* C_2H_5OH прибавляют 40,8 *мл* метиламина в виде 25%-ного водн. р-ра и кипятят с обратным холодильником 24 часа. Отгоняют в вакууме ²/₃ р-рителя и по охлаждении остатка подкисляют HCl-кислотой. Закристаллизовавшуюся массу промывают холодной водой, растворяют в смеси $CH_3COOC_2H_5$ с CH_3OH и высаживают легким бензином, получая IV ($R'-CH_3$) в виде бесцветных призм, т. пл. 168°. Аналогично получены следующие IV (приведены R′ и т. пл.): $-C_2H_5$, 170°; *н*-C_8H_{17}, 125°; $-CH_2C_6H_5$, 189°; цикло-C_6H_{11}, 155° и N,N′-дикарбэтоксиметилтиомочевина, т. пл. 170°. 4 *г* IV ($R'-CH_3$) в 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 15 мин. на кипящей водяной бане, отгоняют р-ритель в вакууме и образующийся II ($R' - CH_3$, $R'' - CH_3CO-$) применяют без очистки. Аналогично получены следующие II (указаны последовательно R′ и R″) C_2H_5, CH_3CO; *н*-C_8H_{17}, CH_3CO; $CH_2C_6H_5$, CH_3CO; цикло-C_6H_{11}, CH_3CO; $CH_2COOC_2H_5$,

CH_3CO; C_2H_5, CH_3CH_2CO. Смесь 4 *г* **II** (R′ — CH_3, R″ — CH_3CO), 4,3 *г* йодэтилата 2-β-ацетанилиновинилбензоксазола и 1,01 *г* триэтиламина в 15 *мл* C_2H_5OH кипят 10 мин. Выпавший по охлаждении осадок кристаллизуют из смеси пиридина с CH_3OH, получая 1-ацетил-3-метил-5-[(3′-этилбензоксазолинилиден-2)-этилиден]-И, коричневые пластинки, т. пл. 204°, граница сенсибилизации (ГС) **и максимум сенсибилизации** (МС) соответственно AgCl, Br-эмульсии — до 580, 530; AgBr, J-эмульсии до 570, 530. Аналогично получены следующие производные **I** (последовательно приведены названия, цвет кристаллов, т. пл., ГС и МС AgBr, Cl- и AgBr, J-эмульсий): 1-ацетил-3-этил-5- [(3′- этилбензоксазолинилиден- 2′)-этилиден]-И, темно-красные, 264 (разл.), 570, 535; 560, 530. 1-ацетил-3-*н*- октил- 5-[(3′- этилбензоксазолинилиден-2′)-этилиден]-И, оранжевые, 176, 600, 550; 570, 520. 1-ацетил-3 -бензил- 5-[(3′- этилбензоксазолинилиден-2′)-этилиден]-И, оранжевые, 220, 580, 530; 570, 520. 1-ацетил-3-карбоксиметил-5- [(3′- этилбензоксазолинилиден-2′)-этилиден]-И, коричневато-оранжевые, 243, 570, 530; 560, 530. 1-ацетил-3-этил-5-[(3′-этилбензтиазолинилиден-2′)-этилиден]-И, темно-синие, 201, 480—620, 580; 620, 575. 1-ацетил-3-*н*-октил-5-[(3′-этилбензтиазолинилиден-2′)-этилиден]-И, оранжевые, 180, 520—620, 590; 610, 570. 1-ацетил-3-бензил-5-[(3′-этилбензтиазолинилиден-2′)-этилиден]-И, каштановые, 210, 480—620, 580; 610, 575. 1-ацетил-3-циклогексил-5-[3′-этилбензтиазолинилиден-2′)-этилиден]-И, пурпурные, 221, 630, 575; 610, 570. 1-ацетил-3-карбоксиметил-5-[(3′-этилбензтиазолинилиден-2′)-этилиден]-И, зеленые, 248, 480—670, 610; 650, 570—610. 1-ацетил-3-этил -5-[(3 -этилтиазолидинилиден-2′)- этилиден]- И, оранжевые, 179, 570, 530; 580, 530. 1-ацетил-3-этил-5-[4′-(3″- этилбензтиазолинилиден-2″)- бутен-2′- илиден]-И, синие, 155. 520—680, 560—640; —, —. 1-ацетил-3-этил-5-[(3′-этилбензселеназолинилиден-2′)-этилиден]-И, синие, 243, 490—620, 580; 520—610, 570. 1-ацетил-3- этил-5 -[(3′-этил-6′,7′- бензобензтиазолинилиден-2′)-этилиден]-И, каштановые, 210, 470—650, 600, 510—640, 590. 1-ацетил-3-этил-5-[(3-этил-4,5-дифенилоксазолинилиден-2′)-этилиден]-И, каштановые, 200, 580, 535; 570, 530. 1-ацетил-3-этил-5-[(3′-этил-4′,5′-дифенилтиазолинилиден-2′)-этилиден]-И, —, 210, 470—640, 590; 620, 580. 1-ацетил-3-этил-5-[(1′-этил-дигидрохинолинилиден-2′)-этилиден]-И, синие, 207, 480—710, 530—630; 670, 570—620. 1-ацетил-3-этил-5-[(1′-этил-дигидрохинолинилиден-4′)-этилиден]-И, зеленые, 184, 580—700, —; 550—720, 610—680. 1-ацетил-3-этил-5-(3′-этилбензтиазолинилиден-2′)-И, лимонно-желтые, 243, —, —; —. 1-ацетил-3-бензил-5-[(3′-этил-6′,7′-бензобензоксазолинилиден-2′)-этилиден]-И, оранжевые, 320, 470—580, 550; 560, 545. 1-пропионил-3-этил-5-[(3′-этилтиазолидинилиден-2′)-этилиден]-И, серо-зеленые, 160, 470—560, 530; 550, —. 1-пропионил-3-этил-5-[(3′-этилбензоксазолинилиден-2′)-этилиден]-И, красные, 195, 580, 545; 580, 530. Н. Спасокукоцкий

37385 П. Получение гидрохинона. Роджерс (Preparation of hydroquinone. Rodgers George F.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2748172, 29.05.56

Гидрохинон (I) получают прибавлением дигидроперекиси *n*-диизопропилбензола или *n*-диизобутилбензола или их р-ров в ацетоне или в окислительной смеси к разб. р-ру H_3PO_4 при повышенной т-ре, причем гидроперекисные группы разлагаются с образованием фенольных гидроксильных или карбоксильных соединений. Конц-ию H_3PO_4 можно изменять от 10—20 до 85 *г*; предпочтительна конц-ия 60 *г* на 100 *г* р-ра. Карбонильные соединения удаляют во время р-ции дистилляцией или в конце р-ции прибавлением р-ра дигидроперекиси. Р-рители также удаляют дистилляцией или, если применяют ароматич. р-ритель, в котором **I** нерастворим, экстрагированием. Регенерированные р-рители и диалкилбензолы могут быть использованы повторно. Пример. 20 ч. неочищ. дигидроперекиси диизопропилбензола, содержащей 17,25 *г* перекиси, растворяют в 65 *мл* ацетона и прибавляют по каплям к нагретому до 70° р-ру 50 *г* H_3PO_4 (85%-ной) в 50 *мл* воды в течение 1 часа и перемешивают 15 мин. Прибавляют 150 *мл* воды и т-ру медленно повышают до достижения т-ры паров 95°. Водн. дистиллят содержит весь ацетон. К-ту экстрагируют 100 *мл* теплого бензола и слои разделяют. Водн. р-р содержит 7,77 *г* **I** (выход 92%), по данным анализа с $Ce_2(SO_4)_3$. Относительно хим. сущности процесса предполагается, что дигидроперекись диизопропилбензола при 100—140° разлагается под действием H_3PO_4 с образованием **I** и ацетона. К. Мархилевич

37386 П. Способ получения монохлоргидрохинона. Роджерс (Process for preparing monoclorohydroquinone. Rodgers George F.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2748173, 29.05.56

Хлоргидрохинон (I) получают пропусканием Cl_2 в 40—45%-ный р-р гидрохинона в водн. 50—80%-ном р-ре CH_3COOH при т-ре 55—105°, предпочтительно 95—105°. Реакционная смесь содержит **I**, 2,3-дихлор-, 2,5-дихлоргидрохинон и некоторое кол-во исходного гидрохинона. Чистый **I** может быть получен из смеси обычными методами. Неочищ. **I** после удаления CH_3COOH может быть превращен в *бис*-глицидный эфир (**II**), который может служить стабилизатором для пластиков из ацетилцеллюлозы, ацетилпропионата целлюлозы и ацетилбутирата целлюлозы. Неочищ. **I** может быть перегнан под вакуумом для получения в-ва, пригодного в качестве фотографич. проявителя. Пример. 100 *мл* лед. CH_3COOH, 110 *г* гидрохинона и 30 *мл* воды смешивают и нагревают до 90° при перемешивании. Через реакционную смесь в течение 1 часа постепенно пропускают 70 *г* Cl_2. Происходит экзотермич. р-ция и смесь без нагревания расплавляется при 90—100°. После пропускания Cl_2 CH_3COOH, воду и HCl отгоняют при 125° и давл. 70 *мм* рт. ст. Вес сухого **I** 148 *г*. Для получения **II** из **I** получают ди-(β-окси-γ-хлор)-*n*-пропиловый эфир **I**. 36,125 *г* **I** (т. пл. 105,5—107°) и 96,25 *г* эпихлоргидрина помещают в сосуд из нержавеющей стали, пропускают в течение 30 мин. N_2 и нагревают до 60°. В р-р 2 *г* KOH и 0,25 *г* $Na_2S_2O_4$ в 5 *мл* воды пропускают N_2 и р-р прибавляют к реакционной смеси, которую нагревают 16 час. при 67—70° и атмосферном давлении. Непрореагировавший эпихлоргидрин отгоняют при уменьшенном давлении. Полученные 82,4 *г* ди-(β-окси-γ-хлор)-*n*-пропилового эфира **I** растворяют в 309 *г* диизопропилкетона, после чего прибавляют 0,5 *г* $Na_2S_2O_4$ в 67 *мл* воды; 38 *г* NaOH растворяют в 77 *мл* воды, пропускают N_2, р-р быстро прибавляют к реакционной смеси, повышают т-ру при перемешивании до 70° и поддерживают ее в течение 1 часа. Слой изопропилкетона, содержавший **II**, промывают водой, р-ритель удаляют под вакуумом и получают 62,2 *г* **II** (теор. 64,1 *г*). Описаны способы очистки **I** дистилляцией при уменьшенном давлении и перекристаллизацией из бензола. В последнем случае получают продукт, содержащий 87% **I**, 7% 2,5-дихлоргидрохинона, 2% 2,3-дихлоргидрохинона и 4% гидрохинона. Повторной кристаллизацией можно получить более чистый **I**. К. Мархилевич

37387 П. Светочувствительные *n*-хинондиазиды для получения печатных форм. Шмидт, Зюс (Light-sensitive para quinone diazides for making printing plates. Schmidt Maximilian Paul, Süs Oskar) [Azoplate Corp.]. Пат. США 2754209, 10.07.56

Светочувствительный слой для получения печатных форм содержит по крайней мере один нерастворимый в воде *n*-хинондиазид (I) из группы арилзамещ. сульфамидов и карбамидов *n*-бензо- и *n*-нафтохинондиазидов, арилзамещ. сложных эфиров *n*-бензо- и *n*-нафтохинондиазидсульфокислот и *n*-бензохинондиазидкарбоновой к-ты. Особо указано применение β-нафтиламидов бензохинон-(1,4)-диазид-(4)-2-сульфокислоты (II) и нафтохинон-(1,4)-диазид-(4)-2-сульфокислоты, а также фенилового эфира бензохинон-(1,4)-диазид-(4)-2-сульфокислоты. **II** получают конденсацией эквимолекулярных кол-в 1-хлор-4-нитробензол-2-сульфохлорида и β-нафтиламина в присутствии C_5H_5N. Полученный 1-хлор-4-нитробензол-2-(N-β-нафтил)-сульфамид (т. пл. 168—169°) превращают кипячением ~ 20 час. с 20%-ным р-ром KOH в ди-K-соединение 1-окси-4-нитробензол-2-(N-β-нафтил)-сульфамида (III), которое осаждается из щел. р-ра в форме желтых призматич. кристаллов. **III** каталитически восстанавливают в водн. р-ре с реней-Ni. 1-окси-4-аминобензол-2-(N-β-нафтил)-сульфамид диазотируют $NaNO_2$ в р-ре HCl. Желтоватый **II** разлагают при > 155° при нагревании в капиллярной трубке. I наносят на подложку из р-ра в органич. р-рителе (с т. кип. от 70 до 120°), причем вследствие высокой стабильности **I** р-ритель может быть полностью удален при высокой т-ре. Пленкообразование облегчается добавлением в очувствляющий р-р в-в, предотвращающих кристаллизацию **I**, предпочтительно растворимых в щелочи смол, в частности фенолформальдегидных (5—50% от **I**). С этой же целью применяют смесь **I**. Пример. Для получения печатной формы на Al-пленку с шероховатой поверхностью наносят р-р 0,1 *г* **II** и 0,02 *г* фенолформальдегидной смолы — новолака — в 10 *мл* монометилового эфира гликоля. Слой подсушивают горячим воздухом и досушивают (10 мин.) в сушильном шкафу при 90°. Светочувствительную пленку экспонируют через негатив, купают (10—20 сек.) в 0,4%-ном р-ре Na_3PO_4 и промывают водой. Поверхность с изображением натирают 1%-ным р-ром H_3PO_4 и после нанесения жирной краски получают позитивную печатную форму. С. Бонгард

37388 П. Способ изготовления фотографических материалов. Хефели (Verfahren zur Herstellung lichtempfindlich en kinematographischen und photographischen Materials. Haefeli Theodor) [Cinetechnik A.-G.]. Пат. ФРГ 959613, 7.03.57

Хлорид не содержащего нитрозогрупп диазосоединения 4′-метокси-4-аминодифениламина (I) применяют в качестве светочувствительного в-ва для изготовления черно-белых и цветных фильмов. Светочувствительность таких **I** дифениламинового ряда очень мала, но значительно повышается, если **I** вводят в слой гидроцеллюлозы и подвергают созреванию длительным (1—3 месяца) выдерживанием без доступа воздуха и света. При изготовлении светочувствительного материала поверхность ацетилцеллюлозной пленки омыляют 5%-ным р-ром NaOH при 62—68° с добавкой поверхностноактивного в-ва (напр., продукта присоединения окиси этилена к алкилфенолу). На омыленный слой наносят **I** с помощью резинового валика. Для придания материалу неограниченно длительной стабильности фотографич. свойств к красителю добавляют CH_3COOH. При проявлении *n*-анизидидом 2,3-оксинафтойной к-ты получают изображение голубого цвета с максим. плотностью ⩾2,0. Повышение чувствительности **I** введением в слой гидроцеллюлозы дает возможность проводить печать на копировальном аппарате со скоростью 30—40 кадров в 1 сек. Контраст цветного изображения существенно зависит от размеров молекул красителя, что дает возможность изменять степень контраста в широком диапазоне. Б. Коростылёв

37389 П. Новые полимеры и применение их в качестве компонент цветного проявления для цветной фотографии. Минск, Дюннебир (Nouveaux polymères et leurs applications, notamment comme coupleurs pour la photographie en couleurs. Minsk Louis Morton, Duennebier Fred Charles) [Kodak-Pathé]. Франц. пат. 1109800, 1.02.56

В эмульсионные слои многослойных цветных пленок вводят новые полимерные компоненты (ПК) цветного проявления, не содержащие групп, придающих растворимость в щел. среде. ПК имеют общую ф-лу $—CH_2—C(C_6H_4NHAR)H—$, где A — карбонильная или сульфонильная группа; R — группировка, содержащая оксиарильную или метиленовую группу, способную к р-ции сочетания с продуктами окисления первичного амина с образованием красителя. Если A — карбонил, $R—CH_2COC_6H_5$ или α-оксинафталиновая группа. Если A — сульфонил, R может быть $C_6H_4NHCOCH_2COC_6H_5$ или $C_6H_4CONH(CH_2)_2NHCOR'$ (R′ — 4-хлор-1-нафтол). ПК растворяют при нагревании в органич. в-вах с т. кип. > 175° (дибутилфталат, трикрезилфосфат, диэтилкапрамид), характеризующихся высокой растворяющей способностью в отношении ПК и образующихся красителей. Нагретый р-р вводят при перемешивании в расплавленную сенсибилизированную галоидосеребряную эмульсию, содержащую диспергирующие и смачивающие в-ва. Образуется тонкая дисперсия несмешивающихся с эмульсией жидких частиц смеси ПК с р-рителем. Пример. 1. К р-ру 4 *г* полиаминостирола в 40 *мл* безводн. пиридина добавляют 11,5 *г* *n*-бензоилацетаминобензолсульфохлорида и нагревают 1 час при перемешивании на паровой бане, массу разбавляют 40 *мл* пиридина, фильтруют и фильтрат вливают в 600 *мл* дистил. воды. Осадок промывают водой, водн. пиридином, водой и после сушки эфиром. Выход 9,5 *г*. Полиаминостирол получают восстановлением полинитростирола, а последний — нитрованием полистирола. Нагретый р-р 1 *г* полученной ПК в 6 *мл* диэтилкапрамида при взбалтывании вливают при 40° в 22 *мл* 10%-ного р-ра желатины, содержащего 0,2 *г* смачивателя. Полученную дисперсию смешивают с 50 *мл* нагретой галоидосеребряной эмульсии (2,5% Ag и 7% желатины), доводят до 90 *мл* и наносят на подложку (90 *мл* на 1 $м^2$). Сухой слой экспонируют и проявляют р-ром: 2-амино-5-диметиламинотолуолхлоргидрат 2 *г*, Na_2SO_3 2 *г*, Na_2CO_3 20 *г*, KBr 2 *г*, вода 1 *л*. После отбеливания и фиксирования получают изображение из желтого красителя необходимой плотности и контраста. Аналогичную ПК получают взаимодействием полиаминостирола с бензоилуксусным эфиром. 2. К р-ру 3 *г* полиаминостирола в 30 *мл* безводн. пиридина добавляют 14 *г* β-(3′-хлорсульфонилбензоилимино)этиламида 4-хлор-1,2-оксинафтойной к-ты, нагревают 2 часа, разбавляют 30 *мл* пиридина, фильтруют и р-р вливают в смесь 400 *мл* дистил. воды и 100 *мл* пиридина. Осадок промывают водой, смесью воды и пиридина (4 : 1) и абс. этиловым спиртом. Р-р полученной голубой ПК (1 *г*) в дибутилфталате (12 *г*) вводят в эмульсию. Аналогичную ПК получают действием на полиаминостирол фенилового эфира 1,2-оксинафтойной к-ты в $CH_3CON(CH_3)_2$. Из полиаминостирола могут быть аналогично получены ПК пурпурного красителя р-цией с пиразолонами(5), содержащими COCl- или SO_2Cl-группы. Л. Крупенин

37390 П. Недиффундирующие цветные компоненты в галоидосеребряной эмульсии. Вольфсон (Diffusion-fast color-formers in a silver halide emul-

sion. Wolfson Kurt) [Anken Chemical and Film Corp.]. Пат. США 2718466, 20.09.55

Галоидосеребряная эмульсия для цветных пленок содержит компоненту ф-лы $[R(A)NHC{=}N{-}C(NHZ){=}N{-}C(NHY){=}N]_2$, где R — арил; A — остаток карбоновой или сульфокислоты или их солей; Y — группа, образующая с продуктом окисления цветного проявляющего в-ва окрашенное соединение и могущая содержать углеводородный остаток с числом атомов $C \geqslant 6$; Z — углеводородный остаток с $\geqslant 6$ атомами C, могущий содержать группу, которая с продуктом окисления первичных ароматич. амином образует окрашенное соединение. И. Соловьева

37391 П. Способ изготовления исправленных цветных изображений на многослойных пленках. Це (Verfahren zur Erzeugung von Korrekturbildern in photographischen Mehrschichtenmaterialien. Zeh Walter). Пат. ГДР 12942, 25.03.57

Цветные изображения на многослойных пленках получают с применением для получения пурпурного изображения окрашенных компонент (К) производных пиразолона ф-лы $N{=}C(R'')CH_2CON{-}C_6H_3(м\text{-}Z){-}X{-}(м\text{-}Z)C_6H_3{-}N{-}COCH[N{=}NC_6H_2(n\text{-}OH)(м\text{-}COOH)(R')]{-}C(R''){=}N$ (I), где R′ — алкил, оксиалкил, тиоалкил, оксиалкилкарбоксигруппа или галоид; R″ — алкил с 1—5 атомами C или ацетаминогруппа в положении 3 пиразолона; Z — COOH- или SO_3H-группа; X — хим. связь или органич. группа, напр. CH_2CH_2; $CH{=}CH$; $O{-}CH_2CH_2{-}O$; $O{-}C_6H_4{-}O\text{-}n$; $O{-}C_6H_4{-}O\text{-}м$; $n\text{-}O{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}O\text{-}n$; $n\text{-}O{-}C_6H_4{-}C(R''')(R'''')-C_6H_4{-}O\text{-}n$, где R‴ и R⁗ — H или алкилы, которые могут замыкаться в кольцо. К строения I отличаются тем, что имеют в молекуле одну свободную метиленовую группу, а другую — замещенную арилазогруппой, высокоактивны и образуют маскирующие изображения необходимой плотности. Даны примеры изготовления пленок с окрашенными К ф-лы I: 1) $R'{-}Br$; $R''{-}C_{17}H_{35}$; $Z{-}SO_3H$; $X{-}CH{=}CH$; 2) $R'{-}Cl$; $R''{-}C_{11}H_{23}$; $Z{-}SO_3H$; $X{-}O{-}C_6H_4{-}O\text{-}n$; 3) $R'{-}SCH_2COOH$; $R''{-}C_{17}H_{35}$; $Z{-}SO_3H$; $X{-}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2C(C_6H_4O\text{-}n)_2$. И. Соловьева

37392 П. Изготовление фотографических невуалирующих пластинок на алюминиевой подложке. Фридман, Левитин (Plaque photographique antivoile, comprenant une base d'aluminium et procédé de fabrication de cette plaque. Freedmann Meyer Loui, Levitin Martin Arthur) [Horizons Inc. Princeton N. J. U. S. A.]. Швейц. пат. 314942, 31.08.56

На поверхности алюминия получают слой пористой окиси. Поры, не сообщающиеся с поверхностью алюминия, пропитывают водн. р-ром соли Ag и малого кол-ва в-ва, препятствующего диффузии. При контакте с водн. р-ром щелочно-галоидной соли в порах образуется галоидное серебро, после чего Al-пластинку промывают и сушат. Окисление поверхности Al-пластинки проводят анодным окислением, р-ром окислителя или расплавленными солями. При анодном окислении можно применять смесь $C_2H_2O_4$ и ее солей щел. металлов (pH 1—5) при плотности тока от 0,5 до 5 $а/дм^2$ и т-ре от 40° до 75°. После первого окисления поверхность подвергают более глубокому окислению феррицианидами, бихроматами или хроматами щел. металлов (0,01—10%-ные р-ры). Промытую и сухую оксидированную поверхность обрабатывают в р-ре соли Ag. Светочувствительное в-во образуется в слое и не подвержено абразии. В качестве в-в, препятствующих диффузии соли серебра при образовании галоидного серебра и обеспечивающих равномерное распределение его в слое окиси, применяют слабые 0,1—0,5%-ные р-ры гидрофильных коллоидов — поливинилового спирта, метилцеллюлозы, гуммиарабика, желатины. Пример. Анодизированную Al-пластинку погружают на несколько секунд в 5%-ный р-р H_2CrO_4 при 60°. Все последующие операции проводят в темноте. Растворяют 30 *г* $AgNO_3$, 0,5 *г* фотографич. желатины и 0,02 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 100 *мл* дистил. воды. Пластинку купают, сушат, а затем погружают на 1 мин. в р-р, содержащий 5 *г* KBr и 5 *г* $K_2Cr_2O_7$ в 100 *мл* воды. Поверхностный слой AgBr удаляют при промывке проточной водой. Промытую пластинку сушат при 50° и сохраняют в темноте. Экспонирование и проявление проводят обычно. К. Мархилевич

37393 П. Изготовление печатных шаблонов дублением светом слоя хромированного коллоида. Беккерт (Verfahren zur Herstellung von Siebdruckschablonen durch Lichthärtung einer Chromatleimschicht ohne Verwendung eines Kopierrahmens. Beckert Friedrich). Пат. ФРГ 942607, 3.05.56

В фотомеханич. способе печати ткань, покрытую хромированным коллоидом, приводят в тесный контакт с диапозитивом. Если пользоваться копировальной рамой невозможно, то для безупречного контакта рисунка с тканью натянутую ткань покрывают с обеих сторон р-ром коллоида без добавления бихромата и сушат. После этого на верхнюю сторону ткани наносят слой лака (в *г*, поливинилхлорид 20, полиакриловый эфир 10, циклогексанон 50, парафиновый воск 20), образующий хорошо связанную с тканью пленку, но легко отделяемую от нее. После сушки на пленке делают непрозрачной краской рисунок, подлежащий копированию. На нижнюю сторону ткани наносят 5%-ный р-р бихромата и сушат. После экспонирования лаковую пленку с рисунком отделяют и экспонированный слой обрабатывают обычным образом. Для получения фотографич. изображений на съемную лаковую пленку в темноте наносят слой галоидосеребряной эмульсии и сушат. После получения серебряного изображения нижнюю сторону ткани обрабатывают р-ром бихромата и сушат. Перед проявлением экспонированного слоя хромированного коллоида лаковую пленку с фотографич. изображением отделяют. К. Мархилевич

См. также: Скрытое изображение 35509, 35510. Сенсибилизация оптич. 37154, 35168. Ядерные эмульсии 35062, 35508, 35511.

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

37394. К вопросу о физико-химических свойствах, характеризующих взрывчатые вещества. Шмидт (Beitrag zur Frage: «Welche physikalisch-chemischen Eigenschaften kennzeichnen einen Explosivstoff?». Schmidt Albert), Explosivstoffe, 1957, 5, № 11, 235—244 (нем.)

О зависимости между хим. структурой взрывчатых в-в, теплотами их образования и сгорания и их основными физ.-хим. и взрывными свойствами. М. Фишбейн

37395. Расчеты по внутренней баллистике. Зейц (Innerballistische Berechnungen. Seitz Georg), Explosivstoffe, 1957, 5, № 9, 187—194 (нем.)

Рассмотрены следующие случаи: 1) движение снаряда начинается тогда, когда давление достигает величины, равной P_0', и 2) горение прогрессивного по-

роха начинается только тогда, когда воспламенитель полностью сгорает. Кроме того, приведены внутрибаллистич. расчеты для оружия калибром 8 *мм* для порохов и их смесей, с постоянной поверхностью горения и прогрессивно горящих. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 22614. М. Фишбейн

37396. **Новое оксиликвитное взрывчатое вещество. Могг** (A new liquid oxygen explosive. Mogg D. W.), Mining Congr. J., 1957, **43**, № 4, 107—109 (англ.)

Описано новое оксиликвитное взрывчатое в-во с применением в качестве горючего материала спец. сорта углеродистого материала, известного под торговой маркой Нерекс. Он получается из обычного угля и отличается высокой пористостью и малым содержанием летучих в-в. Оксиликвитные патроны на его основе имеют скорость детонации порядка 3650—3962 *км/сек.* Приведенные данные (высота падения груза, вызывающая его детонацию) характеризуют большую безопасность нового взрывчатого в-ва по сравнению с оксиликвитами, изготовленными на угле, пропитанном фосфорной к-той, ламповой сажей, а также динамитами № 1 и № 2. М. Фишбейн

37397. **Литые пороховые составы. Франсуа** (Gießbare Treibsätze. François Götz von), Weltraumfahrt, 1957, **8**, № 3, 83—84 (нем.)

Для получения указанных составов применяют тринитротолуол (т. пл. 80°), нитраты ди- (61—67°) и тринитрофенилгликолевых (103—105°) эфиров, а также тринитрохлорбензол (80°). В качестве примеров приведены следующие пороховые составы: состав W2 — 50% тринитротолуола, нитроцеллюлоза, дигликоль и стабилизатор и состав W3 — 50% нитрата тринитрофенилгликолевого эфира, нитроцеллюлозы, дигликоля и стабилизатора. В качестве последнего применяют дифениламин. Приведена таблица их основных взрывных свойств. М. Фишбейн

37398. **Способ получения тетрила. Сиино, Оинума,** (Shiino Kazuo, Oinuma Senzo), Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1956, **51**, № 2, 74—76, VII (японск.; рез. англ.)

Тетрил (тетранитрометиланилин) получают из динитрохлорбензола, NH_4Cl (**I**) и CH_2O (**II**). Смесь **I** и 38%-ного **II** нагревают до 105—108° в течение 2,5 часа, охлаждают и смешивают со спирт. р-ром динитрохлорбензола, при помешивании добавляют 30%-ный водн. р-р NaOH, после чего снова нагревают до 70° в течение одного часа, охлаждают при ~20° и фильтруют. Полученный продукт растворяют в конц. H_2SO_4 и нитруют при 55° смесью HNO_3 и H_2SO_4. Эта операция протекает легче, чем нитрование диметиланилина, сопровождается меньшим выделением тепла и отличается большей безопасностью. М. Фишбейн

37399 П. **Патрон аммиачно-селитренного взрывчатого вещества с сердечником из бризантного взрывчатого вещества. Рут, Уэйкфилд** (Cored ammonium nitrate explosive cartridge. Ruth John A., Wakefield Ralph Vincent) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2754755, 17.07.56

Патрон из гранулированного NH_4NO_3, чувствительность которого несколько ниже чувствительности смеси 94,5% NH_4NO_3 и 5,5% парафина, с зернами, 25—40% которых проходят через сито 100 меш. и имеют плотность порядка 0,8—1,2, снабжают сердечником из тринитротолуола с плотностью приблизительно равной 1,4. Скорость детонации такого патрона 4000—8000 *м/сек.* Вместо тринитротолуола можно применять гексоген, тэн, нитрокрахмал, гексанитроманнит и другие бризантные взрывчатые в-ва. М. Фишбейн

37400 П. **Быстро застудневающие основные алюминиевые мыла. Ван-Стрин, Таул** (Rapid gelling basic aluminum soaps. Van Strien Richard E., Towle Philip H.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2751283, 19.06.56

Патентуются основные Al-мыла (М) изооктановой к-ты, быстро застудневающие в жидких углеводородах, давая прочные гели, не чувствительные к влаге, содержащие 0,5—10% Al. Обработка М сводится к понижению их влагосодержания < 1,5% и последующему нагреванию М в герметичном сосуде до 66—150° в течение 0,5—2 час. Полученные М применяют для загущения жидких углеводов, применяемых в зажигательных бомбах, гранатах, огнеметах и фугасах, а также в качестве жидких взрывчатых материалов при проходке нефтяных и газовых скважин. В. Мискинянц

37401 П. **Электрокапсюль-детонатор и способ его изготовления. Лоренс** (Initiating device and method of manufacture. Lawrence Robert W.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2777389, 15.01.57

Для изготовления электрокапсюля-детонатора применяют 15—45% какого-либо водостойкого продукта полимеризации (полиметилметакрилата, его сополимера со стиролом, смесь гликоля с толилизоцианатом и 85—55% высокобризантного взрывчатого в-ва (тэна, гексогена) в смеси с каким-либо инициирующим взрывчатым в-вом (диазодинитрофенолом, азидом свинца, тетрилом, октонитратом сахарозы, лактозы и т. п.). Приведены 19 пригодных для этой цели составов и описан способ изготовления из них электрокапсюлей-детонаторов. М. Фишбейн

См. также: Техника безопасности при произ-ве 36763. Противогазы 36768.

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов. М. О. Хайкин*

37402. **Международная классификация каменных углей. Дешалит Г. И.,** Кокс и химия, 1957, № 6, 55—58

Краткое описание одобренной Комиссией ООН Международной классификации каменных углей, согласно которой угли делятся на 9 классов, 4 группы и 6 подгрупп. В качестве показателей для выделения классов приняты выход летучих на сухое и беззольное в-во для углей с выходом летучих в-в < 33% и теплота сгорания влажного беззольного угля для углей с выходом летучих > 33%. Для выделения углей на группы применяется спекаемость, определяемая по индексу свободного вспучивания или по показателю Рога. Подгруппы углей выделяются на основании показателей коксуемости, определяемых поведением углей при нагреве в дилатометре Одибера-Арню, или типом кокса по Грей-Кингу. Тип угля по принятому коду определяется 3-значным числом, в котором 1-я цифра указывает класс, 2-я — группу и 3-я — подгруппу характеризуемого угля. Классифицируемые пробы угля должны иметь зольность ⩽ 10%. Для торговых целей все угли разбиты на 7 статистич. групп (I—VII), характеризуемых выходами летучих в-в и внешними признаками тигельных коксовых корольков. В группе V выделено 4 и в группе VI 2 подгруппы. Даны таблицы, характеризующие изменения классификационных параметров в разных углях, и кодификационная схема классификации. А. Шахов

37403. **Цель и современное состояние исследований по структуре угля. Драйден** (Research on coal constitution: its purpose and present status. Dryden L. G. C.), Vest. Slov. kem. društva, 1956, **3**, № 1—2, 1—18 (англ.; рез. словенск.)

Лекция, прочитанная автором в Словенском хим. об-ве 23 июня 1955 г. В докладе изложены современные представления о структуре и свойствах углей. Библ. 79 назв. А. Шахов

37404. **О зависимости теплотворности бурого угля от его химического состава. Хилле** (Über die Abhängigkeit des Heizwertes von Braunkohlen von ihrer chemischen Zusammensetzung. Hille Eberhard), Erdöl und Kohle, 1957, **10**, № 5, 300—303 (нем.)

Теплотворность (Т) каменного угля может быть определена с точностью ± 1% по данным технич. анализа и содержанию летучих. Ошибка при определении таким способом Т бурого угля составляет от +425 до —325 *ккал/кг*. Показано, что у бурых углей не наблюдается взаимосвязи между содержанием летучих в-в и кол-вом С, Н и суммы О + N. Вместе с тем существует прямая зависимость Т от содержания С и обратная от (О + N). Между содержанием Н и Т связь отсутствует. Начало см. РЖХим, 1957, 38676. С. Гордон

37405. **Люминесцентная микроскопия ископаемых углей. Аммосов** (Microscopie luminescente des charbons de mine. Ammossov I.), Proc. Internat. Comm. Coal Petrol., 1956, № 2, 14—17. Discuss. **17** (франц.)

Исследования показали наиболее яркую люминесценцию (Л) у растительных остатков, еще не гумифицированных. По мере увеличения степени обуглероживания Л уменьшается и у витренов и фюзенов не наблюдается. Цвет Л, по-видимому, зависит от структуры органич. в-ва, присутствия в нем молекул с длинными алифатич. углеводородными цепочками. Причиной различной яркости Л у петрографич. компонентов служит разная степень поликонденсации в-в, входящих в их состав. Н. Гаврилов

37406. **Исследование процессов, протекающих при окислении ископаемых углей. Харитонов Г. В.**, Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1956, № 9, 92—100

Изучением рудничных пожаров в Средней Азии и поведения углей в штабелях установлено, что самовозгоранию подвержены угли с наивысшим содержанием фенольных, карбонильных и других периферийных групп. Склонность углей к самовозгоранию определяется хим. особенностями органич. массы петрографич. компонентов угля (наибольшая у фузита), присутствием катализирующих процессы окисления минер. компонентов и физ.-мех. свойствами угля. Н. Гаврилов

37407. **Инфракрасный спектр продуктов, полученных из угля. Рой** (Infra-red spectra of products obtained from coal. Roy M. M.), Fuel, 1957, **36**, № 2, 250—252 (англ.)

Приводятся результаты исследования ИК-спектра ассамского угля (Индия), подвергнутого окислению, гидрогенизации и коксованию. Кроме того, исследовались гуминовые к-ты угля. Во всех пробах спектрометрически найдены группы: ОН, С=О, С—О и С—О—С, СН, CH_2 и CH_3, С=С, которые в различных пробах характеризовались соответственно частотами (в μ): 2,9—3,0; 5,8—6,3; 8—10, 11—14, 6—10, 6,2. У. Андрес

37408. **Исследование строения гуминовых кислот ископаемых углей. Касаточкин В. И., Ларина Н. К.**, Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 1, 139—142

Исследованы гуминовые к-ты (ГК) полученные при окислении H_2O_2 и HNO_3 донецких углей с последующим растворением в 2%-ном р-ре NaOH. Определены оптич. плотности полученных р-ров ГК и пороги их осаждения $CaCl_2$. Приведены данные по ИК-спектроскопии и рентгенографии ГК и высказаны соображения о их строении. А. Шахов

37409. **Состояние коксохимии и коксохимической промышленности в Японии. Фунакубо** (Funakubo Eiichi), Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, **9**, № 9, 428—431 (японск.) Обзор.

37410. **Химия каменного угля и его химическая переработка. Тавада**, Chemistry (Japan), Кагаку, 1957, **12**, № 2, 22—31 (японск.)

37411. **Химическая переработка и газификация угля. Курокава** (Kurokawa Metake), Нихон кикай гаккайси, J. Japan Soc. Mech. Engrs, 1955, **58**, № 443, 881—883 (японск.)

37412. **К вопросу о саморазогревании углей. Халтурин А. И., Моисеева К. Е.** Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1956, вып. 10, 81—90

Процессы саморазогревания бурого угля изучены при воздействии газообразного O_2 в адиабатич. условиях. Установлено, что в автоклаве под давл. 150 *ат* саморазогревание угля идет с замедлением и через 8 час. прекращается. С повышением т-ры саморазогревание угля в токе O_2 ускоряется, в месте подачи O_2 образуется гнездо самовозгорания. Скорость саморазогревания фракций угля, проходящих через сито с отверстиями 2,1 и 0,25 *мм* равна 1° в 1 час; после дробления на шаровой мельнице скорость увеличивается в 3—4 раза. При влажности в 1,17% разогревание угольной пыли происходит со скоростью 0,4° в 1 час, при 4,6% 1° в 1 час, при 15,5% 4° в 1 час. Бурый уголь с влажностью до 1% так же стоек к самоокислению и самовозгоранию, как и карагандинские каменные угли марки ПЖ и ПС. М. Пасманик

37413. **О взаимодействии торфа с перекисью водорода. Останин С. Н.**, Торф. пром-сть, 1957, № 6, 25—28

Проведены опыты по обработке H_2O_2 образцов торфа, склонных и не склонных к саморазогреванию. Показано, что взаимодействие торфа с H_2O_2 связано с каталитич. действием металлов с переменной валентностью и ферментов, содержащихся в торфе. Распад H_2O_2 идет с выделением O_2 и частично по пероксидазной р-ции с выделением активного О и окислением в-ва торфа. Присутствие в торфе фермента каталазы снижает тепловой эффект при обработке торфа H_2O_2. Нагревание торфа в караване или автоклаве способствует образованию легкоокисляемых соединений и повышает тепловой эффект обработки его H_2O_2. По скорости разложения H_2O_2 и тепловому эффекту р-ции можно судить об активности каталитич. систем, содержащихся в торфе, и способности последнего к хим. окислению. В. Загребельная

37414. **Влияние некоторых факторов на процесс экстракции торфа. Чижюнайте, Кудаба** (Kai kurių faktorių įtaka durpių ekstrahavimui. Čižiūnaite E., Kudaba J.), Mokslo darbai. Vilniaus univ. Matem., fiz. ir chem. mokslų ser., Уч. зап. Вильнюсск. ун-т. Сер. матем., физ. и хим. н., 1956, **6**, 67—73 (лит.; рез. русск.)

Исследована экстракция тростникового низинного торфа в аппарате Сокслета различными органич. р-рителями без обработки, после предварительного высушивания, после высушивания и увлажнения и после обработки HCl-к-той. Выход битумов (от 1,5 до 14%) сильно зависел от р-рителя и условий обработки. М. Пасманик

37415. **Экономика и использование топлив в Италии. Падовани** (Utilizzazione ed economia dei combustibili in Italia. Padovani C.), Riv. combust., 1957, **11**, № 7-8, 429—465 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

37416. **Источники энергии. Кастенс** (Tapping the energy sources. Kastens Merritt L.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 11, 201—206 (англ.)

Приводятся данные о росте потребления энергии в США с 1900 по 1950 г. и прогноз до 2000 г. Обычные источники (уголь, газ, нефть, сланец и пр.) смогут

дать 50×10^{15} *ккал*, потребность возрастает до 2000×10^{15} *ккал*. Обсуждаются перспективы развития новых источников энергии: получение жидкого горючего из сланцев и угля, подземная газификация угля, переработка битуминозных песков, ядерная энергия, использование тепла морских вод и солнечной энергии.

В. Кельцев

37417. **К вопросу электросепарации угольной мелочи.** **Плаксин И. Н., Олофинский Н. Ф.**, Тр. ин-та горн. дела. АН СССР, 1957, **4**, 220—233

Исследование электросепарации угольной мелочи различного состава крупностью 0—6 (10) *мм* проводили с помощью разработанного в Ин-те горного дела АН СССР коронного камерного электросепаратора (ЭС) с комбинированными электродами. Производительность ЭС ~ 1,5 *т/час* на 1 *м* длины комбинированного электрода. Сравнение процессов электрич. и воздушного обеспыливания показало, что тонкие частицы, затрудняющие обогащение угольной мелочи, лучше выделяются при электрич. обеспыливании. Допустимая влажность обрабатываемого материала 5%. С помощью ЭС можно проводить эффективное петрографич. обогащение фюзеновых углей.

М. Липец

37418. **Методы обогащения угля. Уоллес, Мак-Каллум** (An introduction to modern coal washing processes. Wallace W. M., McCallum H.), Indian Mining J., 1956, **4**, № 9, 44—51 (англ.)

Обзор существующих методов мокрого и сухого обогащения угля с описанием основных принципов и применяемой аппаратуры применительно к обогащению индийских углей.

М. Липец

37419. **Практика обогащения углей. Маджумдар** (Coal cleaning practice a review. Majumdar S.), Indian Mining J., 1956, **4**, № 9, 70—76 (англ.)

Обзор методов мокрого и сухого обогащения угля. Приведены статистич. данные о развитии и состоянии обогащения в ряде стран Европы, в США и Японии.

М. Липец

37420. **Новое в практике обогащения угля. Грин** (Developments in coal preparation practice. Green A. E.), Trans. Instn Mining Engrs, 1957, **116**, № 8, 618—629. Discuss., 629—632 (англ.)

В результате разработки бедных пластов происходит снижение качества добываемых углей и ухудшение их ситового состава. Рассмотрены тенденции развития техники и методов обогащения угля в связи с изменениями характеристики исходных углей, выдаваемых шахтами. Описаны аппараты разных типов для обогащения и дана калькуляция затрат на 1 *т* угля. Даны сведения о применении сит с электрич. подогревом и о методах обезвоживания угольной мелочи. Рассмотрены перспективы термич. сушки угля и автоматич. регулирования процессов обогащения.

А. Шахов

37421. **Эффективность обогащения угля в суспензионном конусном сепараторе. Маджумдар, Митра, Саркар, Лахири** (Efficiency of washing in a 20″ heavy medium Cone Separator at F. R. I. Majumdar S. K., Mitra S. K., Sarkar G. G., Lahiri A.), Indian Mining J., 1956, **4**, № 9, 81—87 (англ.)

Проведены исследования по обогащению ихарийского (Индия) угля крупностью 18—1,6 *мм* в кол-ве 140—180 *кг/час* на лабор. установке с конусным сепаратором диам. 490 *мм* и углом конусности 20° с мешалкой, вращающейся со скоростью 13—14 об/мин и аэрлифтом для циркуляции среды с подачей воздуха 1,18 $м^3$ в 1 мин. под давл. 0,35—0,7 *ат*. Практич. результаты обогащения близко совпадали с теоретич. Эффективность понижалась при увеличении в питании мелкого угля. В качестве среды применялась баритовая суспензия с уд. в. 1,50—1,70.

У. Андрес

37422. **Эффективность исследований в области обогащения угля. Поццетто, Белюгу** (La rentabilité de la recherche dans le domaine de la préparation des charbons. Pozzetto, Belugou), Rev. ind. minérale, 1957, **39**, № 2, 122—126 (франц.)

Освещены состояние углеобогащения во Франции и исследования в этом направлении Центр. угольного ин-та. Ежегодно подвергается мойке 80 млн. *т* рядового угля с выдачей 40 млн. *т* концентрата и 12 млн. *т* промпродукта. В результате рационализации процесса обогащения потери в угле снизились до 1—2% в 1955 г. Получена значительная экономия от применения аппаратов с тяжелой магнетитовой средой, сокращения расходов на фильтрование шлама, уменьшение мощности насосов и других усовершенствований, введенных по предложению ин-та.

У. Андрес

37423. **Повышение спекаемости при флотации петрографически неоднородных кузнецких и карагандинских каменных углей. Григорьев М. Ю., Подбельская Е. Ф.**, Научн. тр. по вопр. переработки и качества углей. Кузнецк. н.-и. угольн. ин-т, 1957, сб. 4, 75—85

Исследование селективности флотации петрографич. разновидностей проведено на кузнецких слабоспекающихся углях марки СС и карагандинском угле пласта Верхняя Марианна; реагентом служили сульфированный керосин с добавкой контакта Петрова и сосновое масло. Установлено, что спекаемость первых продуктов флотации выше, чем последующих. Скорость флотации кузнецкого и карагандинского углей определяется петрографич. составом и крупностью. Обнаружена селективная флотация: сначала флотируются зерна блестящих и близких к ним разновидностей угля, затем зерна матовых разновидностей. Частицы угля класса < 0,25 *мм* практич. не обогащаются по петрографич. компонентам. Предварительное выделение этого класса позволяет усилить селективность флотации остающейся части угольной мелочи.

В. Загребельная

37424. **Турбоциклон. Дремайло П. Г.**, Сб. информ. по обогащению и брикетир. углей, 1957, вып. 1, 36—39

Описаны устройство, принцип действия и результаты полузаводского испытания сконструированного институтом ВНИИУглеобогащение нового аппарата, названного «турбоциклоном» (Т) и предназначенного для сгущения шлама и осветления вод при промывке угля. Т является гидроциклоном, имеющим внутри турбинку, вращаемую со скоростью 350—1000 об/мин. Турбинка служит для сообщения подаваемому в Т шламу вихревого движения и создает на выходе жидкости давл. 5—15 *м* вод. ст. При испытании Т при работе по замкнутому циклу с применением аппарата с мешалкой и насоса производительностью 20—25 $м^3$*/час* на угольных шламах с размером частиц 0—1 *мм* получены следующие результаты. 1. При содержании твердых частиц (ТЧ) во входящем шламе 80—200 *г/л* получаются сгущенный продукт с содержанием 400—1200 *г/л* ТЧ и осветленная вода, содержащая 48—150 *г/л* ТЧ. 2. В сгущенном продукте концентрируются ТЧ > 0,1 *мм*, а в осветленной воде 90% ТЧ имеют размеры < 0,1 *мм*. 3. Четкого разделения шлама на концентрат и отходы в Т не достигается.

Ю. Скорецкий

37425. **О подготовке шихты для коксования. Барбу, Фориж, Миорцеску** (Contribuţii la problema pregătirii şarjei pentru cocsificare. Barbu I., Forizs Şt., Miorţescu Dorina), Metalurgia şi constr. maş., 1957, **9**, № 3, 27—31, 5, 7 (рум.; рез. русск., франц.)

Дается зависимость между гранулометрич. составом исходных материалов шихты и качеством и однородностью получаемого кокса для шихт, содержащих слабококсующиеся угли. Указывается средний грануло-

метрич. состав шихты для коксования, принятый в различных странах, и описываются различные способы селективной шихтовки. Даны результаты исследования качества шихты в зависимости от гранулометрич. состава и подчеркивается важность оптимальной формы гранулометрич. кривой состава шихты.

А. Нагаткина

37426. Определение толщины и роль пластического слоя в углях. Надзякевич (The determination and significance of the width of the plastic layer in coal. Nadziakiewicz), Coke and Gas, 1957, **19**, № 216, 193—198 (англ.)

Рассмотрены условия образования и продвижения пластич. слоя (ПС) при одностороннем нагреве в тигле под давлением загрузки измельченного угля. Установлено наличие зависимости между толщиной ПС и параметрами, определяющими марку угля — индексами Рога и вспучивания, содержания С и шифром по международной классификации. Описаны аппаратура и метод замера толщины ПС и влияние на нее скорости нагрева, давления и величины навески. ПС играет роль теплового барьера для р-ций термич. разложения угля.

А. Шахов

37427. Текучесть углей и их смесей со смолой. Стивенс (Fluidity of coal and of coal-pitch blends. Stephens J. N.), Gas World, 1957, **146**, № 3818, 720 (англ.)

С помощью пластометра Гизелера разработан метод определения вязкости и текучести в процессе термич. размягчения угля и смесей угля со смолой. Показано, что для практич. целей текучесть и вязкость могут быть определены из следующих соотношений: текучесть-отсчет по шкале Гизелера за 1 мин. $\times 10^{-7}$, *пуаз*$^{-1}$; вязкость = 10^7/ отсчет по шкале Гизелера за 1 мин., *пуаз*. При испытании коксующихся углей наблюдается быстрое, непрерывное возрастание текучести, тогда как в случае смесей антрацита со смолой текучесть была очень мала до содержания смолы 28%, а при большем содержании последней скачком возрастала до значений, не поддающихся измерению при помощи пластометра.

А. Шахов

37428. Некоторые особенности термического разложения углей. Грязнов Н. С., Кокс и химия, 1957, № 7, 16—24

Установлен ступенчатый характер термич. разложения углей при коксовании. Первая ступень — необратимый распад органич. массы угля на структурные составляющие с повышенной реакционной способностью, вследствие возникновения ненасыщ. связей, вторая — необратимое соединение остатков и циклизации их с образованием жесткой пространственной структуры полукокса. Эти явления идут непрерывно и накладываются друг на друга. Период высокой реакционной способности находится ~500°. Для спекающихся углей это соответствует пластич. состоянию. При этой т-ре процесс продолжается и без подвода тепла извне. При остановке нагрева формование надо вести, опережая «самопроизвольную» потерю пластичности. Остановка нагрева ~ 400° предотвращает сильное вспучивание формованных тел при прокаливании. Процесс коксования можно прервать и затем продолжить после периода высокой хим. активности, при этом образуется жесткая пространственная структура. Ступенчатый характер р-ции можно использовать для стимулирования образования жидкой фазы и повышения спекаемости угля.

М.Пасманик

37429. Исследование теплообмена в слое кокса. Караваев Н. М., Стельмах Г. П., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1957, № 3, 134—141

Путем теплового моделирования на спец. установке изучен процесс теплообмена в слое кокса. Опыты проводили на 3 фракциях металлургич. кокса: 1—3, 3—5, 5—7 *мм*. Опытные данные обрабатывались с применением модифицированного критерия Нуссельта $N_{Nuv} = \alpha_v d^2/\lambda$, где N_{Nuv} — критерий Нуссельта, α_v — объемный коэф. теплообмена (*ккал/м*^{3} град. час); d — эквивалентный диаметр кусков (*м*), λ — теплопроводность среды (*ккал/м*. час. град.). Установлено, что коэф. теплообмена между коксом и газом как при нагревании, так и при охлаждении практически одинаковы.

Д. Цикарев

37430. Добавление масел к углю. Мадсен (Olietilsaetning til kul. Madsen Torben), Gasteknikeren, 1956, **45**, № 22, 369—374 (датск.)

Описываются результаты смачивания шихты для коксования жидким котельным топливом (КТ) на установке, оборудованной 30 вертикальными камерными печами. Добавление 2—3% КТ увеличило выход газа с 200 000 до 220 000 *м*^{3}*/сутки*; выход бензола составляет 1,01% без добавок, а при добавке 3 и 5% КТ 1,5 и 1,9% соответственно. Смешение масла с углем производят на углеподготовке в смесительном барабане.

В. Загребельная

37431. Способ коксования лотарингских углей. Дерюэлль (Le développement du procédé Carling dans la cokéfaction des charbons lorrains. Deruelle J.), Docum. métallurg., 1956, № spéc. Ski, 101—107 (франц.)

Особенностями способа, осуществляемого в Карлинге (Франция), являются: применение уплотнения для создания максим. плотности загрузки, внесение в шихту тонкодробленого кокса или полукокса, тщательная подготовка соответствующей количественно и по гранулометрич. составу смеси третьего компонента, состоящей из лотарингского угля и коксовой пыли. Успешному распространению способа в коксовой пром-сти (1 305 000 *т* кокса в 1956 г.) способствовало введение уплотняющих машин и улучшение способов подготовки шихты. Пример состава (в %) шихты для коксования с применением лотарингского угля: жирного угля 75, коксовой мелочи 16, третьего компонента 9.

Н. Гаврилов

37432. Высокочастотное коксование. Тейлор (Radio-frequency carbonization. Taylor J. W.), Research, 1957, **10**, № 3, 108—115 (англ.)

Основная проблема коксования — равномерное распределение т-ры по всему объему почи. Описывается прибор для высокочастотного нагревания угля и результаты опытов для двух сортов углей с содержанием летучих в-в 28,8 и 35,6%. Частота тока 35 000 *гц*, потребляемая мощность 200 *вт*. В прибор загружали ~15 *г* исследуемого угля. Для предотвращения окисления коксование вели в среде N_2. Даны кривые зависимости от т-ры вспучиваемости и потери веса, а также влияния на коксование окисления и петрографич. состава угля.

Г. Стельмах

37433. О производственном оборудовании для переработки каменноугольной смолы. I—III. Ямамото Кору тару, Coal Tar, 1956, **8**, № 5, 18—12; № 6, 16—22; № 7, 29—33 (японск.)

Обзор.

37434. Обзор работ, проведенных по исследованию каменноугольной смолы в 1955 г. Амэмия (Amemiya Tōrō), Кору тару, Coal Tar, 1956, **8**, № 4, 7—10 (японск.)

37435. Обзор по получению каменноугольной смолы в Японии за 1955 год. Оборудование и технология. Ямамото, Кору тару, Coal Tar, 1956, **8**, № 4, 11—14 (японск.)

37436. Исследование кислых компонентов каменноугольной смолы. IV. Абсорбция сырых фенолов уксуснокислыми солями. V. Об изменениях, наблюдающихся при сорбции *м*-крезола уксуснокислым нат-

рием. VI. О теплоте процесса сорбции *м*-крезола уксуснокислым натрием. Нэгоро (Negoro Kenji), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, **13**, № 1, 28—30; № 6, 269—272; № 7, 318—320 (японск.)

37437. **Исследование состава нейтральной части среднего масла черемховского каменного угля. Зонова З. Т., Ланин В. А.**, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 4, 170—171

Найден следующий групповой состав нейтр. части (в %): углеводороды *н*-парафиновые 12,4; парафиновые изостроения 3,0; нафтеновые 6,9; непредельные *н*-строения 4,2; непредельные изостроения и циклич. 8,6; ароматич., включая S-соединения, моноциклич. 27,3; бициклич. 22,8; нейтр. О-соединения 14,8. Н. Гаврилов

37438. **Исследование высших фенолов каменноугольной смолы. Выделение из фенолов каменноугольной смолы чистых продуктов — α-нафтола, β-нафтола, *n*-фенилфенола и дюренола. Гофтман М. В., Харлампович Г. Д.**, Тр. Уральск. политехн. ин-та, 1957, сб. 59, 14—36; 37—46

Проведена эксперим. проверка на смесях методов выделения высших фенолов (Ф) из каменноугольной смолы и ее фракций. Исследован состав тяжелого и антраценового масел, выделенных из смолы фракционированной разгонкой в вакууме 15 *мм*. Фракция 278—286° (в пересчете на давл. 760 *мм*) содержала 82,5% α-нафтола от общего кол-ва его в смоле; фракция 286—295° соответственно 71% β-нафтола и фракция 304—316° 34,3% *n*-фенилфенола. Разработана технологич. схема выделения высших Ф с применением р-рителей: CCl_4, толуола, ксилола и бензина. Установлено, что в Ф суммарной фракции (250—350°) содержится (в %) α-нафтола 9,0; β-нафтола 5,2; *n*-фенилфенола 3,4 и дюренола 0,4. В Ф антраценового масла содержится ~10% фенола и крезолов, ксиленолы почти полностью отсутствуют. Н. Гаврилов

37439. **Пиридиновые основания. Невядомский, Вишневский** (Zasady pirydynowe. Niewiadomaski T., Wiszniowski K.), Chemik, 1955, 8, № 2, 48—50 (польск.)

Кратко изложены свойства и технология получения и применение пиридиновых оснований, а также состояние этой области произ-ва в ПНР. Я. Штейнберг

37440. **Каменноугольный пек. Гётч** (Steenkoolteerpek. Goettsch G.), Water, 1956, **40**, № 21, 299—301 (гол.)

Результаты исследования хим. состава каменноугольного пека. Описано применение его в различных отраслях пром-сти. В. Загребельная

37441. **Твердый пек как сырье для производства электродного кокса. Медржицкий, Крупичка** (Tvrdá smola jako surovina pro výrobu uhlíkatých materiálů na elektrody. Medřicky Z., Krupička K.), Paliva, 1957, **37**, № 10, 336—339 (чешск.; рез. нем., русск.)

Описана технологич. схема непрерывного процесса произ-ва твердого пека из смолы путем продувки воздухом; даны показатели процесса физ.-хим. характеристики получаемых продуктов и их зависимость от режима продувки. Высказаны соображения по рационализации процесса и повышению качества пека для произ-ва электродного кокса. К. З.

37442. **Производство дорожных смол. Нисикава** (Nishikawa Eizo), Кору тару, Coal Tar, 1956, 8, № 7, 23—28 (японск.)

37443. **Хранение кокса на складах. Фурукава**, Chem. Ind. (Japan), Кагаку когё, 1956, **7**, № 6, 17—21 (японск.)

37444. **Ввод в эксплуатацию новых коксовых батарей с циркуляционным обогревом. Готвальд** (Uvádění do provozu nových koksárenských baterií s cirkulačním topením. Gottwald M.), Paliva, 1957, **37**, № 6, 201—206 (чешск.)

В связи с вводом в эксплуатацию новых коксовых батарей (типа Копперса), запроектированных и сооруженных из отечественных материалов (динаса), приводятся расчетные и эксперим. данные по растопке, сушке и разогреву печей и регенераторов с подробным описанием режима, а также результатов замеров т-р, коэф. расширения динаса и др. К. З.

37445. **Коксовые печи большой производительности. Брюкнер** (Les fours à coke à grande capacité. Brückner Horst), Mines, 1957, **12**, № 3, 305—307, 309—312 (франц.)

Отмечается, что наиболее совершенными современными коксовыми печами большой производительности являются печи системы Стилл; высота ячейки печи 6 *м*, ширина 450 *мм*, загрузка 27 *т* влажного угля. Цикл выжига кокса составляет 20 час. Приведены схемы отдельных узлов печи, их описание, а также указаны преимущества печей большой производительности. У. Андрес

37446. **Полукоксование бурого угля Димитровского бассейна (Болгария). Джамбов, Панков** (Полукоксуване на въглищата от рудник «Димитър Благоев», Димитровски басейн. Джамбов Г., Панков Г.), Минно дело, 1957, **12**, № 4, 11—18 (болг.)

Проведены полупромышленные опыты полукоксования в тоннельной печи бурого угля из рудника «Димитър Благоев», с последующей разгонкой полученной смолы; составлен материальный баланс процесса и определены физ.-хим. характеристики полученных продуктов. Выход светлых продуктов (бензина, керосина, лигроина) составляет всего 1,29% от веса угля; полукокс низкого качества: зольность на сухую массу 28,4%, слабая механич. прочность. К. З.

37447. **Низкотемпературная сухая перегонка некоксующегося угля в псевдоожиженном слое. Танно**, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, **7**, № 7, 77—83 (японск.)

37448. **Полукоксование с газовым теплоносителем. Майхилл** (The carrier gas process. Myhill A. R.), Gas Times, 1956, **87**, № 877, 421—424 (англ.)

Описан процесс полукоксования угля в существующих непрерывно действующих вертикальных ретортных печах с внешним обогревом, обычно работающих с подачей пара в основание печи для охлаждения получаемого полукокса. Для охлаждения выгружаемого полукокса предлагается подавать, вместо пара, водяной или полукоксовый газ, или их смесь. В результате этого увеличивается производительность печи, удлиняется срок службы огнеупоров, снижается расход топлива, улучшается качество полукокса. Приведены расчеты стоимости процесса в условиях Англии. Н. Лапидес

37449. **Состав первичной буроугольной смолы. II. Некоторые *о*-алкилфенолы. Ланда, Мостецкий** (Über die Zusammensetzung von Braunkohlen—Schwelteer II. Einige o-Alkylphenole. Landa S., Mosteský J.). Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 629—631 (нем.; рез. русск.)

См. также РЖХим, 1957, 24187.

37450. **Выделение парафинового масла из буроугольной смолы селективными растворителями. Гундерман** (Zur Frage der Zerlegung eines Braunkohlenteer-Paraffinöls mit selektiven Lösungsmitteln. Gundermann Erich), Erdöl und Kohle, 1957, **10**, № 3, 151—157 (нем.)

Испытано выделение парафинов из парафинового масла (ПМ), получаемого при дистилляции буроугольной смолы, экстракцией метанолом, этиленгликолем, бензиловым спиртом, этиленхлоргидрином. Навеску ПМ перемешивали с р-рителем при подогревании, затем

разделяли в сепараторе рафинатную и экстрактную фазы и из рафината выделяли *н*-парафины. Выход рафината достигал 40—74%. Цвет рафинатов был светложелтый и светло-коричневый при экстракции бензиловым спиртом и этиленхлоргидрином; в остальных случаях он оставался темно-коричневым. Применение смесей метанола с указанными р-рителями не дало особого эффекта. Г. Марголина

37451. **Пиролиз смол полукоксования для получения этилена. Шёнгут, Сикора** (Thermické štěpení nízkotepelných dehtů. Schöngut S., Sýkora M.), Chem. průmysl, 1957 7, № 11, 581—587 (чешск.; рез. русск., англ.)

Для выяснения возможности произ-ва ненасыщ. газообразных углеводородов (C_2H_4) пиролизом смол и аналогичных продуктов, получаемых при гидрировании под высоким давлением смол полукоксования северочешских бурых углей, проведены лабор. опыты по пиролизу 15 видов таких смол, а также для сопоставления тяжелых нефтяных остатков. Опыты велись при т-рах 750—850° и при скорости 59,8 *мл/час* крекируемого сырья в реакционной трубке. Показано, что продукты гидрирования могут служить сырьем для произ-ва указанных углеводородов и что выходы последних определяются величиной отношения С : Н в исходном сырье. Потенциальный выход C_2H_4 при пиролизе при 855° обесфеноленного легкого масла с пониженным отношением С : Н = 8,12 составил 16,48% от веса сырья (при аналогичной переработке тяжелого остатка советской нефти, имевшей С : Н = 7,28, выход составили 25,57%). К. З.

37452. **Битумы из землистого бурого угля и их термическое разложение при получении низкотемпературной смолы. Часть I. Характеристика сырых битумов и их восковых компонентов. Ковальский** (Bituminy z ziemistego wegla brunatnego i ich rozkład termiczny podczas wytlewania. I. Charakterystyka surowych bituminów i ich składników woskowych. Kowalski J.), Przem. chem., 1956, 12, № 10, 576—578 (польск.; рез. русск., англ.)

Даны физ.-хим. характеристики сырых битумов, экстрагированных бензолом на опытной установке из углей Лужиц и бензоловых и ацетоновых восков, выделенных из битумов по методу Штейнбрехера. Разработан метод выделения монтановой к-ты или смеси восковых к-т из бензолового воска. Сделан вывод о возможности образования восковых кетонов при экстракции битумов и особенно при дистилляции экстракта. М. Пасманик

37453. **Получение активированного угля из полукоксов малоуглефицированных топлив. Анджеяк** (Próby otrzymania wegli aktywnych z połkoksow paliw młodszych i zbadanie niektórych ich własności. Andrzejak Antoni), Zesz. nauk. Uniw. Poznaniu, 1957, № 6, 75—93 (польск.; рез. русск., англ.)

Образцы полукокса бурого угля и торфа активировали термич. методом, CO_2 и перегретым водяным паром. Измеряли сорбционную способность активированных образцов относительно паров бензола и способность обесцвечивать р-р желтой кровяной соли. Результаты указывают на возможность использования активированных полукоксов наравне с промышленным активированным углем. У. Андрес

37454. **О газопроницаемости горючих сланцев-кукерситов. Питин Р. Н.**, Тр. Ин-та горючих ископаемых. АН СССР, 1957, 7, 30—40

В лабор. условиях изучена газопроницаемость образцов эстонских горючих сланцев диам. 35—46 *мм* и длиной 15—47 *мм* в воздушно-сухом и сухом состоянии и отмечены колебания ее в широких пределах от 0,003 до 3,4 миллидарси для различных слоев. Н. Гаврилов

37455. **Кинетика окисления сланца прибалтийского месторождения. Митюрев А. К.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1956, вып. 5, 79—87

Путем обработки литературных данных по окислению сланца (С) воздухом при различных т-рах автор установил, что наиболее чувствительным показателем окисления С является резкое снижение выхода смолы при последующем полукоксовании. Вычислена энергия активации 10 000 *кал/моль* и температурный коэф. скорости окисления 1,350. Скорость окисления пропорциональна конц-ии O_2. В печах полукоксования С с внешним обогревом явление окисления отсутствует, в печах с внутренним обогревом наблюдается частичное окисление С за счет O_2, содержащегося в теплоносителе, что снижает выход смолы до 70—85% по отношению к лабор. данным. Н. Лапидес

37456. **О термическом разложении пылевидного прибалтийского сланца в потоке пара. Каширский В. Г., Петелина В. С.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1956, вып. 5, 101—108

Разложение сланца (С) с зольностью 47,8% проводили в трубке диам. 12 *мм* и длиной обогреваемой части 3 *м*. Скорость подачи С 15—16 *г/мин*, расход пара 8—9 *г/мин*, время пребывания потока в реакторе 0,33—0,70 сек. При т-рах паро-газового потока 640, 780 и 870° выход газа в *л/кг* составлял соответственно 251, 361, 632, содержание в нем в объемн. % СО 12,7; 19,2; 22,8; H_2 31,8; 38,5; 44,7; непредельных углеводородов (в вес. %) 29,8; 18,6; 9,4; теплотворность газа 5312; 4460; 2973 *ккал/м*^{3}. Выход смолы 1,7—2,0%. При т-рах >700° наблюдалась интенсивная газификация сланцевого кокса водяным паром и минер. CO_2. Н. Лапидес

37457. **Гидрогенизация обогащенных прибалтийских сланцев под невысоким давлением. Лозовой А. В., Кричко А. А., Михеева Р. А.** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 5, 32—40

Описаны лабор. опыты гидрогенизации во вращающемся автоклаве емк. 2 *л* при 400—460° и начальном давл. H_2 40 *ат* сланцевого концентрата с содержанием органич. массы 85%. В присутствии соединений Mo, W, Sn получен выход гидрогенизата до 86% от керогена сланца. С. Гордон

37458. **Динамика газообразования в слое. Сунцов Г. Н.** В сб.: Газифик. твердого топлива. М., Гостоптехиздат, 1957, 290—301

При помощи спец. разработанной конструкции газоотборной трубки исследован состав газа при паровоздушной газификации коксика на подогретом дутье. Отмечено наличие кислородной и восстановительной зоны высотою 40—50 и 300—350 *мм*. Основные р-ции в нижней части восстановительной зоны: $C + CO_2 = 2CO$ и $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. Р-ция $C + H_2O = CO + H_2$ не протекала. Константа равновесия водяного газа, вычисленная по термодинамич. данным, совпадала с опытной только при больших кол-вах пара. С. Гордон

37459. **Современные методы производства газа. Енсен** (Nyere metoder til gasfrmstilling. Jensen Herløv), Gasteknikeren, 1956, 45, № 2, 17—21 (датск.)

В ГДР и Чехословакии получают городской газ с теплотворностью 4200 *ккал/м*^{3} полной газификацией бурого угля по способу Лурги. В ФРГ получают газ по тому же способу безостаточной газификацией неспекающихся углей с помощью дешевого O_2. В Южной Африке вступил в эксплуатацию газогенератор диам. 3,75 *м* для безостаточной газификации 3000 *т* угля в сутки и дающий газ с теплотворностью 2700—3000 *ккал/м*^{3}. Способ Лурги применим ко всем углям, за исключением сильно спекающихся, и угольной пыли (<2 *мм*); расход O_2 на 1 *м*^{3} газа составляет 0,2 *м*^{3}; отмывкой CO_2 может быть получен газ с теплотворностью городского газа. На установках Копперс-Тоцека газифицируют уголь в виде пыли; теплотворность газа

2700 *ккал/м*³. Такие установки работают в Финляндии, производя газ, содержащий 51% CO и 34% H_2, в США и Франции. Двойной водяной газ с теплотворностью 3200 *ккал/м*³ получают из слабоспекающихся углей, крупностью ⩾ 30—50 *мм*; возможно введение в шихту до 30% бурого угля. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 75299. К. Герцфельд

37460. **Некоторые особенности газификации твердых топлив на высоких форсировках и переменных режимах. Фуфрянский Н. А.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та ж.-д. трансп., 1957, вып. 135, 26—33

Для решения проблемы создания локомотивного газогенератора (Г) требуется освоение форсировок Г порядка 500—800 *кг/м²час*, в 3—4 раза выше действующих норм для стационарных Г. Это диктуется габаритными ограничениями ж.-д. подвижного состава и переменным режимом работы локомотивов. На эксперим. аппарате диам. 306 *мм* изучено распределение т-р и конц-ий газов как при высоких форсировках, так и при переменных нагрузках. Увеличение форсировки по топливу до 800—850 *кг/м²час* при размере кусков газифицируемого топлива 6—13 *мм* не встретило препятствий ни со стороны нарушения плотности слоя, ни по условиям образования газа надлежащего состава. Автор приходит к выводу, что тепловая инерция Г является следствием охлаждения лишь периферийных слоев топлива; для уменьшения ее необходимо обеспечить сохранение тепла в этих слоях. С. Гудков

37461. **Современные тенденции в использовании продукции газовой промышленности в Японии и строительство нового газового завода Тоёсу. Хаяси** (Hayashi Seishiro), Кору тару, Coal Tar, 1955, 7, № 11, 27—33 (японск.)

37462. **Газовый завод в Этрурии. Часть 2.** — (Etruria gasworks. Part 2.—), Coke and Gas, 1957, **19**, № 213, 47—53 (англ.)

Описание расширения газового з-да в Этрурии (Англия), при котором смонтирована дополнительная установка для произ-ва карбюрированного водяного газа. I часть см. РЖХим, 1957, 64326 Д. Цикарев

37463. **Повышение показателей газификации газогенераторной станции. Невяжская Е. А., Никулин Н. Я., Дик К. Г., Становский П. Л.,** Огнеупоры, 1957, № 4, 165—169

На газогенераторах системы Гумбольд — Дейц диам. 2,6 *м*, установленных на газогенераторной станции Первоуральского динасового з-да, изменена конструкция отражательного кольца загрузочной коробки, чем достигнуто равномерное распределение топлива (челябинского бурого угля) по сечению шахты газогенератора, а также уменьшен угол наклона разгрузочного шлакового ножа к днищу и борту чаши и установлены три подрезных шлаковых ножа, что обеспечило равномерное шлакоудаление. Увеличена также глубина водяного затвора и высота борта шлаковой чаши. В результате осуществления этих несложных конструктивных изменений и подбора оптимального режима интенсивность газификации повысилась с 450 до 590 *кг/м² час*, а содержание горючих в шлаке снизилось с 26 до 18%. Отмечается возможность доведения производительности одного газогенератора до 100 *т/сутки* (интенсивность газификации увеличится до 780 *кг/м² час*) при замене дезинтегратора-смолоотделителя на другой, большей производительности. Я. Гольдин

37464. **К вопросу о рациональном использовании смолы торфяных генераторных станций. Ребров В. Д., Фриденберг В. Г.,** Тр. Моск. торф. ин-та, 1957, № 6, 172—181

Торфяной деготь (ТД), получаемый в кол-ве 5,5—6,5% при газификации кускового торфа — хим. сырье для получения фенолов, антисептиков, литейного крепителя, дорожного покрытия, электродного кокса, высококалорийного газа. Показано, что использование ТД экономически эффективно, а номенклатуру получаемой продукции следует определять в зависимости от масштаба произ-ва. При мощности > 20—25 тыс. *т* дегтя в год оправдывается глубокая хим. переработка, при 10 тыс. *т* возможна простейшая переработка (антисептики, литейный крепитель, дорожное покрытие, фенольное масло), при 3 тыс. *т* — произ-во высококалорийного газа для местных бытовых нужд. М. Пасманик

37465. **О теплотехнических качествах энергетического газа ПГУ. Паньковский В. И.,** Подземн. газификация углей, 1957, № 3, 31—33

Существующая классификация горючих газов по их теплотворности несовершенна и является причиной задержки широкого применения газов с низкой теплотворностью, которые при современных методах сжигания могут быть использованы с большим эффектом. В связи с тем, что в газе подземной газификации углей (ПГУ) основным горючим компонентом является H_2, интенсивность горения которого в 4—5 раз выше, чем интенсивность горения CO и CH_4, то газ ПГУ обладает хорошими теплотехнич. качествами. Показано, что в этом отношении он превосходит подмосковный уголь, давая более высокую т-ру горения (1258° вместо 1154°). Газ ПГУ может быть применен для теплоэнергетич. установок, электростанций, а также для бытовых целей. М. Пасманик

37466. **Экономическая целесообразность применения кислорода при ПГУ. Шмакова Е. К.,** Подземная газификация углей, 1957, № 4, 67—69

При экономич. анализе опыта применения обогащенного O_2 дутья на Подмосковной станции подземной газификации угля (ПГУ) установлено, что на таком дутье при попутном извлечении редких газов в процессе получения O_2 газ обходится дешевле газа, полученного на воздушном дутье во время лучшего периода работы станции в 1956 г. (40,43 против 43,90 руб. за 1 *мгкал*). Стоимость газа при чередовании обогащенного O_2 и воздушного дутья даже без извлечения редких газов ниже, чем средняя стоимость газа на Подмосковной станции в 1956 г. Применение O_2 при ПГУ позволит потребителям получать более дешевое топливо, а также расширит область применения газа и сделает возможной транспортировку его на значительные расстояния. А. Шахов

37467. **Определение потребления городского газа в зависимости от внешней температуры. Ферье** (La détermination des émissions de gaz en fonction de la température. Ferrieu F.), J. usines gaz, 1956, **80**, № 2, 55—61 (франц.)

Для анализа расхождения, наблюдавшихся в течение ряда лет в Париже, по годам и сезонам в области учета потребления городского газа, проведена обработка статистич. материалов и выведены расчетные зависимости газопотребления от среднесуточных, недельных и сезонных т-р воздуха. К. З.

37468. **Использование естественного кокса. Хино** Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 3, 225—230 (японск.)

37469. **Режим потока и образование смеси при вводе в эксплуатацию резервуаров для горючих газов. Шустер, Нендорф, Кох** (Strömungsvorgänge und Gemischbildung bei der Inbetriebnahme von Brenngasbehältern. Schuster F., Naendorf B., Koch H.-J.), Chem.-Ingr.-Techn., 1957, **29**, № 3, 207—211 (нем.; рез. англ., франц.)

В лабор. условиях в шарах из акрилового стекла проводились модельные опыты по вытеснению воздуха горючим газом с целью выяснения режима потока при вводе в эксплуатацию шаровых резервуаров

при возможно быстром их заполнении с образованием возможно меньшего слоя, способного воспламеняться. Приводятся данные по размерам и условиям заполнения промышленных шаровых резервуаров. Б. Энглин

37470. **Адсорбционная очистка коксового газа от органических сернистых соединений и тяжелых углеводородов. Сообщение 2-е. Испытание адсорбционного метода очистки на промышленном коксовом газе. Зельвенский Я. Д., Грузинцева А. Н.,** Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотной пром-сти, 1956, вып. 5, 193—210

На установке с объемом адсорбера 1 *л* изучали очистку коксового газа активированным углем от органич. S-соединений и тяжелых углеводородов (ТУ) с т. кип. > 40°. Скорость пропускания газа 500 *л/час*. Начальная конц-ия ТУ 9—10 *г/м³*, S-соединения 960—1200 *мг/м³*, в том числе 100—150 *мг/м³* тиофена. Достигнута полная очистка газа от ТУ и на 80% от органич. S-соединений. В зависимости от режима степень очистки может быть разной. Е. Мильвицкая

37471. **Очистка газов от органических сернистых соединений поглотителями на основе окиси цинка. Сообщение 2. Очистка коксового газа. Герчикова С. Ю., Зельвенский Я. Д.,** Тр. Н.-и. и проектн. ин-та азотной пром-сти, 1954, № 4, 127—177

Поглотитель (П) на основе ZnO при 400° и объемной скорости 1000 обеспечивает устойчивую очистку коксового газа на 92—98% от органич. S-соединений и H_2S. Остаточное содержание S в газе 15—30 *мг/м³*. Сероемкость П 59—93% от стехиометрич. емкости. Регенерацию П ведут при 500° смесью воздуха с N_2. Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 34900. А. Ровинский

37472. **Методы мокрой сероочистки газов на газовых и коксогазовых заводах. Рейнхардт** (Naßverfahren zur Entschwefelung des Gases in Gaswerken und Kokereien. Reinhardt K.), Energietechnik, 1956, 6, № 10, 454—463 (нем.)

Описаны современные методы мокрой сероочистки тиоарсенатом $Na_3AsO_2S_2$ («тайлокс»), аммиачным р-ром с катализатором («перокс»), взвесью $Fe(OH)_3$ в р-ре Na_2CO_3 или $(NH_4)_2CO_3$ (Манчестер-метод), аммиачным р-ром $KFe^{III}(Fe^{II}(CN)_6]$ (метод Штаатсминен-Отто), метанолом («ректизол»), а также р-ром K_2CO_3, аммиачной водой и щелочнометаллич. солями органич. к-т. Библ. 23 назв. Н. Кельцев

37473. **Применение лабораторных испытаний для характеристики сжигаемости топлива. Сили, Уитер** (An effort to use a laboratory test as an index of combustion performance. Ceely F. J., Wheater R. L.), Paper Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № FU-6, 14 pp., ill.) (англ.)

При сжигании пылевидного топлива (Т) во взвешенном состоянии характеристикой служит способность Т к воспламенению, определяемая индексом реакционной способности (РС). Сделана попытка установить связь между данными аналитич. исследования Т и его способностью к горению. Показано, что содержание летучих в-в (> 15%) и водорода, отнесенное к сухому и беззольному Т, могут быть использованы для определения индекса РС, однако отмечается, что индекс РС еще не дает достаточной характеристики воспламеняемости Т. С. Гордон

37474. **О методе определения содержания сажи в дымовых газах. Сундберг** (Über eine Verfahrensart zur Rußmessung. Sundberg H.), Haustechn. Rundschau, 1957, 56, № 7, 146—147 (нем.)

Для определения содержания сажи в дымовых газах рекомендовано пользоваться показателем Н, равным произведению коэф. сажеобразования на коэф. избытка воздуха. С помощью этого показателя можно также определять потери тепла, уносимого с сажей. Приводятся графики и числовые примеры расчетов. И. Б.

37475. **Новая модель отопительной печи для бурых углей. Хаджов** (Нов модел отоплителни печки за лигнитни въглища. Хаджов Бл.), Техника (Бълг.), 1957, 6, № 7, 31—34 (болг.)

Описана система усовершенствованной отопительной печи шахтного типа, пригодной для сжигания местного низкосортного топлива, в частности, лигнита; шахта печи размером 20 × 23 × 50 *см*, ее поверхность нагрева 0,67 *м²*, площадь горизонтальной части колосниковой решетки 0,025 *м²*, к. п. д. печи > 70%. Сообщаются данные теплотехнич. испытаний. К. З.

37476. **Определение зольности высокосернистых углей и коксов. Гаспарини, Самек, Скледар** (Opredelba pepęla v žvepla bogatih premogih in koksih. Gasparini A., Samec M., Skledar S.), Razpr. Slov. akad. znan. in umetn. Razr. mat., fiz. in tehn. vede, 1953, 5, № 4, 55—72) (словен.; рез. англ.)

Разработана методика определения зольности углей Раша (Югославия), содержание S в которых доходит до 10%. Установлено, что зольность следует определять в электрич. муфеле при 750°, помещая навеску в плоскую чашку. Пробу вводят в холодный муфель во избежание слишком быстрого вспучивания угля и в начале нагревания оставляют его открытым. Нагревание (при 750°) продолжают 3 часа. М. Пасманик

37477. **Определение гидратной воды минеральной части углей. Крейенбуль** (Le dosage de l'eau de constitution des minéraux schisteux des charbons. Kreyenbuhl A.), Flamme et thermique, 1957, 10, № 103, 33—37 (франц.)

Метод основан на сжигании в токе O_2 при подъеме т-ры до 1050° нескольких фракций лигнита (или другого угля) с различным содержанием золы, полученных разделением в тяжелых жидкостях, и определении суммарного кол-ва воды и остатка золы. Для расчетов необходимо знать содержание S и кол-во карбонатной CO_2. Приведена ф-ла для расчета. М. Пасманик

37478. **Определение степени устойчивости углей против окисления. Богоявленский В. В., Петренко В. Г.,** Кокс и химия, 1957, 3—7

Разработан лабор. метод определения степени устойчивости углей против окисления по длительности индукционного периода (ИП) и скорости поглощения (СП) O_2 углем в бомбе при 100° и давл. 4 *ат*. Навеска угля 100 *г*, крупность помола < 1,5 *мм*. Установлено, что увеличение давления O_2 и степени измельчения увеличивает только СП, а повышение т-ры увеличивает СП и сокращает ИП. Сопоставление результатов окисления углей в указанных условиях с их естественным хранением показало, что по величине ИП можно судить о степени устойчивости углей против окисления. Б. Энглин

37479. **Хроматографический анализ газа. Туровская, Енджейчик** (Chromatograficzna analiza gazu. Turowska Alicja, Jędrzejczyk Barbara), Gaz. woda, techn. sanit., 1957, 31, № 7, 266—269 (польск.)

Разработан метод хроматографич. анализа каменноугольного газа. Аппарат состоит из двух хроматографич. колонок, диам. 0,5—0,6 *см*. Одна из них длиной в 280 *см*, с активированным углем (I), другая, 180 *см*, с цеолитом (II). В качестве I применяют чехословацкий уголь «суперсорбон» крупностью 0,20—0,25 *мм* или польские угля NG и HG 0,2—0,4 *мм*, высушенные при 140°. CO_2, как газ-носитель, очищают предварительно от H_2S, HCl и влаги (содержание воздуха ~ 0,05%) и пропускают через колонки со скоростью 40 *мл/мин*. Около 4 *мл* пробы газа вводят сначала в первую колонку, откуда компоненты элюируют при помощи CO_2 в микроазотометр (МА), наполненный 50%-ным р-ром KOH и имеющий две градуированные

части длиной по 21 *см* — нижнюю с делением по 0,02 *мл*, верхнюю, более узкую, с делением по 0,01 *мл*. В МА последовательно появляются пузырьки H_2, смеси $N_2 + O_2$, CO и CH_4, объем которых отсчитывают отдельно. Продолжительность определения ~20 мин. Погрешность ±0,6%. Промежуточное время между выделением $N_2 + O_2$ и CO составляет ~10 сек. Удлинением колонки до 380 или 460 *см* не удается разделить смесь N_2 и O_2. При применении колонки длиной 180 *см* вместе с N_2 и O_2 выделяется также CO. Для определения углеводородов с большим числом атомов C другие 4 *мл* пробы исследуемого газа хроматографируют в колонке с II и отсчитывают в МА объемы последовательно $H_2 + CO + N_2 + O_2 + CH_4$, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_3H_8, *н*-C_4H_{10}, *изо*-C_4H_{10}. Н. Туркевич

37480. **Портативный пирометр для измерения температуры газов. Симмондс** (Portable pyrometer for measuring heat of gases. Simmonds W. A.), Fuel Efficiency, 1957, **5**, № 6, 272—273 (англ.)

Описан портативный пирометр для замера т-ры газового потока в пределах до 1100—1150°. Замер осуществляется термопарой, помещенной внутрь перфорированной металлич. трубки. Часть газов может отсасываться с помощью насоса, что увеличивает скорость газового потока, омывающего термопару. Показания с отсасыванием и без отсасывания исправляются с помощью кривой, полученной при предварительной градуировке прибора в широком ряде т-р газового потока и стенок. Прибор обладает малой инерционной способностью и позволяет пользоваться им для замера быстро изменяющейся т-ры. При испытаниях за 30 мин. было сделано 15 определений. С. Гудков

37481 К. **Химия и технология каменного угля. Т. 1—2. Ковальский, Росинский** (Chemia i technologia węgla brunatnego. T. 1—2. Kowalski Jerzy, Rosiński Stefan. Warszawa, PWN, 1957, T. 1—2, 160 zł., T. 1, 431 s., il., mapa 1; T. 2, 480 s., il.) (польск.)

37482 К. **Химическая технология угля. Агроскин А. А.**, (Химична технология на въглищата. Агроскин А. А. Прев. от рус. София, Наука и изкуство, 1957, 244 стр., ил., 8.40 лв.) (болг.)

37483 К. **Обогащение каменного угля в прошлом и настоящем. Задачи и техническое развитие. Ланге, Шёнмюллер** (Die Aufbereitung der Steinkohle einst und jetzt. Ihre Aufgaben und ihre techn. Entwicklg. Lange Fritz, Schönmüller J. R. Essen, Verl. Glückauf, 1956, 77 S., ill., 10.— DM), (нем.)

37484 К. **Составление угольных шихт для коксования. Обуховский Я. М.**, М., Металлургиздат, 1957, 327 стр., илл., 8 р. 10 к.

37485 К. **Лабораторный контроль коксохимического производства. Изд. 4-е, переработ. и доп. Глузман Л. Д., Эдельман И. И.**, Харьков, Металлургиздат, 1957, 635 стр., илл., 20 р. 15 к.

37486 С. **Масла для флотации** (Flotačné oleje z bukového dreva). Чехосл. стандарт 661458, 1957 (чешск.)

37487 П. **Производство металлургического кокса** (Production of metallurgical coke and metallurgical process employing said coke) [Great Lakes Carbon Corp.]. Англ. пат. 737063, 21.09.55

Для получения литейного кокса составляют смесь (в вес.%): нефтяного кокса 40—75, антрацита 5—10, пека 10—25, остальное жирный уголь с выходом летучих в-в 14—22%. Смесь должна проходить через сито с отверстиями 6 *мм*. Коксование ведут в слое при 980—1200°. Применяют каменноугольный или нефтяной пек с т. пл. 150—200°. Общий вес пека и жирного угля должен быть меньше веса нефтяного кокса. М. Пасманик

37488 П. **Процесс производства кокса** (Process for the manufacture of reactive coke) [Coal Industry (Patents), Ltd]. Англ. пат. 732061, 15.06.55

Уголь осторожно окисляют, смешивают с коксующимся углем и подвергают коксованию при т-ре > 1200°. Так, напр., смесь угля с показателем спекаемости 23, проходящую через сито в 30 меш, окисляют сначала при 180° и затем при 350°. При этом показатель спекаемости уменьшается до 5. Продукт смешивают с равным кол-вом неокисленного угля и подвергают коксованию при 1325°. М. Пасманик

37489 П. **Обжиг мелкозернистого кокса с инертным теплоносителем. Джаниг, Смит** (Calcination of fluid coke utilizing shot. Jahnig Charles E., Smith Brook I.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2743216, 24.04.56

Процесс заключается в противоточном контактировании предварительно нагретого инертного материала, скорость падения частиц которого выше, чем частиц кокса, с коксовыми частицами в первой зоне и нагреве их до т-ры 980—1650° с последующим отделением их от инертного материала. Далее коксовые частицы проходят через зону обжига и затем в противотоке вновь контактируются во второй зоне с инертным материалом, поступившим из первой зоны. При этом происходит охлаждение кокса и нагрев инертного материала, который затем дополнительно нагревается за счет сжигания постороннего топлива до т-ры первой зоны. Физич. тепло кокса может быть использовано для нагрева жидкого топлива, сжигаемого с целью нагрева инертного материала. С. Гордон

37490 П. **Способ разделения смесей нейтральных и кислых масел. Эйзенлор, Гроб, Рос** (Verfahren zur Trennung von neutralen und sauren Ölen aus ihren Gemischen. Eisenlohr Heinz, Grob Karl, Roos Hans) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 952898, 22.11.56

Способ заключается в том, что обработанная разведенной минер. к-той смесь нейтр. и кислых в-в подвергается перегонке в токе инертного газа в вакууме 1—3 *мм* при т-ре ниже т-ры разложения продуктов р-ции N-оснований с к-той. Пример: 100 *кг* среднего масла коксового произ-ва с т. кип. 150—230°, освобожденного от нафталина и содержащего (в %): фенолов 20; N-оснований 3,6 и нейтр. в-в 76,4, обрабатывают 60%-ной H_2SO_4 в кол-ве 3,8% при т-ре ~30°. Смесь подвергают затем перегонке в токе водяного пара или N_2 при 2 *мм* и т-ре < 125°, лучше 110°. Полученный с выходом 90%, не содержащий N-соединений дистиллат обрабатывают 90 *л* водн. 70%-ного метанола и 90 *л* петрол. эфира. От водн. метанола и нейтр. масел фенолы отделяют разгонкой. Получают 17 *кг* фенолов и 73 *кг* нейтр. масла с содержанием 0,5% кислых масел. Из остатка от первой дистилляции могут быть выделены N- основания. Н. Гаврилов

37491 П. **Способ удаления кислот из сульфированного пека. Уэхара.** Японск. пат. 3784, 28.06.54

100 *кг* сульфированного пека (с размером кусков ~75 *мм*), содержащего 50% H_2SO_4, в течение 5 мин. размешивают в шаровой мельнице с 1000 *кг* воды, затем фильтруют и промывают водой. Конечный продукт содержит (в %): воды 8,3, золы 1,2 и H_2SO_4 0,52; т. пл. 45°. Э. Тукачинская

37492 П. **Способ низкотемпературной перегонки горючих материалов** (Procédé pour la distillation de combustibles a basse température.) (Vogogas Soc. An.) Франц. пат. 1104582, 22.11.55 (J. usines gaz, 1956, **80**, № 3, 184 (франц.)

Низкотемпературная сухая перегонка угольной ме-

лочи производится в печи с наклонными отверстиями в решетке (Р). Уголь поддерживается во взвешенном состоянии увлекающим его потоком отопительного газа, вдуваемого под Р. Уголь подается на Р шнековым транспортером и коксуется по мере продвижения по Р. Скорость сухой перегонки регулируется изменением скорости газового потока в разных точках Р. Выход горячих газов с т-рой ~600°~1000 $м^3/м^2$ Р. Газ сухой перегонки в смеси с отопительным газом улавливается в своде печи, обеспыливается и конденсируется. Часть газа подается газодувкой в горелку, другая часть используется на охлаждение кокса.

Э. Левина

37493 П. Способ и установка для гидрогенизационной очистки среднего масла буроугольной смолы. **Биртлер, Дейтлофф, Скибик** (Verfahren und Anlage zur katalytischen Raffination von Braunkohlenmittelölen. Birthler Richard, Deutloff Erwin, Szkibik Christian). Пат. ГДР 12392, 10.12.56

Способ каталитич. очистки средних масел буроугольной смолы состоит в том, что вначале для стабилизации склонных к полимеризации в-в сырье нагревается до 340—380° в присутствии H_2 или газов, содержащих H_2, под давл. 20—60 *ат* в присутствии окиси молибдена, а затем подвергается гидроочистке обычным образом при 450°. Можно применять отработанный контакт процесса дегидрогенизации. Установка для проведения процесса состоит из ряда реакторов с различной т-рой подогрева. Газы, содержащие H_2, циркулируют в системе в кол-ве 1—2,5 $м^3/кг$ сырья. При пропускании сырья (т. кип. 150—335° и цетановое число 36), содержащего 0,8 вес.% S; 8,8 объемн.% креозота и 5,3 вес.% фенолов, в кол-ве 0,4 *кг* сырья на 1 *л* контакта и соотношении газа к продукту 1,6 $м^3/кг$ при 340—390° и парц. давл. H_2 32,5 *ат* получают 97,2% очищ. продукта с т. кип. 117—356° и цетановым числом 46, содержащего 0,063% S, 0,25% O и N.

Б. Энглин

37494 П. Способ и аппаратура для выделения дегтя из сланца. **Финдли** (Process and apparatus for shale oil extraction. Findlay Robert A.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2726998, 13.12.55

Метод отгонки смолы из сланца (С) с отработанным С в качестве теплоносителя. Измельченный сырой С самотеком поступает в реактор, куда подаются горячий отработанный С и инертный горячий газ. Происходит разложение керогена и отгонка летучих продуктов. По выходе из реактора отработанный С делится на два потока: один идет в подогреватель газа, где сжигается с воздухом, а другой возвращается в цикл.

С. Розеноер

37495 П. Способ и аппаратура для газификации пылевидного топлива. **Шмальфельд, Данулат** (Verfahren und Vorrichtung zum Vergasen staubförmiger Brennstoffe. Schmalfeld Paul, Danulat Friedrich) [Metallgesellschaft Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 940008, 8.03.56

Предложен способ непрерывного получения водяного газа из пылевидного топлива с помощью циркулирующего мелкозернистого теплоносителя (ТН). Смесь ТН и топлива приводится в вихреобразное движение водяным паром. Способ отличается тем, что охлажденный ТН с увлеченным топливом выводится из верхнего слоя генератора и по отделении от газов горения возвращается по газоходу в камеру газификации. ТН применяется в зернах размером 0,1—1 *мм* и преимущественно состоит из золы топлива. В качестве добавочного ТН, особенно если зола очень тонкая, служит зерненый огнеупорный материал (шамот, глина, кремнезем, силикаты, окись магния и т. п.) в зернах размером ~1 *мм*. Кол-во подаваемого ТН регулируется дросселированием при пневмотранспорте. Кол-во подаваемого воздуха находится в связи с кол-вом подаваемого пара.

Н. Гаврилов

37496 П. Способ и генератор для газификации пылевидного угля (Procédé de gazéification du charbon pulvérisé et gazogène pour sa réalisation) [Grilles & Gazogènes Sauvageot]. Франц. пат. 1111300, 24.02.56

Предложен способ сжигания пылевидных твердых топлив путем предварительнсой газификации их с удалением золы. Газогенератор для осуществления процесса состоит из камеры сгорания, в верхней части которой находится труба для подачи топлива, а в нижней части приемник для золы. Воздух подается сбоку по кольцевому каналу, образованному стенками камеры и укрепленным в ней направляющим цилиндром для поступающего в камеру топлива. Горючие газы отводятся из верхней части генератора.

Г. Марголина

37497 П. Способ конверсии или метанирования газов, содержащих окись углерода. **Клинг, Кроме** (Verfahren zur konvertierung oder Methanisierung Kohlenoxyd enthaltender Gase. Kling Georg, Krome Helmut) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 954235, 13.12.56

Содержащие CO газы с добавкой водяного пара пропускают через несколько слоев катализаторов, расположенных в отдельных емкостях, причем слои или группы слоев катализаторов находятся под давлением, снижающемся в направлении движения газа. Сброс давления осуществляется путем расширения газа в одной или нескольких газовых турбинах с про-из-вом работы. Снижение т-ры конвертированного газа достигается проходом через теплообменники, в особых случаях вводом холодной воды или водяного пара. Полученная в газотурбинах энергия полностью или частично используется для сжатия конвертируемого газа. В каждый слой катализатора пропускается только требуемое для конверсии кол-во пара.

Н. Гаврилов

37498 П. Метод переработки сырых смесей органических кислот, образующихся в процессе окисления твердых горючих. **Гроскинский, Клемпт, Тюрауф** (Verfahren zur Aufarbeitung von beim oxydativen Aufschluß fester Brennstoffe erhältlichen rohen Carbonsäuregemischen. Grosskinsky Otto, Klempt Walter, Thürauf Walter) [Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 948503, 6.09.56

Предложен метод разделения смесей высших органич. к-т, состоящих в основном из высоко- и низкомолекулярных ароматич. и алифатич. поликарбоновых к-т и образующихся при окислении твердых горючих. Смесь к-т нагревают с водой или органич. р-рителем несколько часов, нерастворенные высокомолекулярные в-ва отделяют от низкомолекулярных смесей к-т или их эфиров, которые для осветления рекомендуется затем обрабатывать окислителями (напр., HNO_3, Cl_2, H_2O_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$), адсорбентами (углем, отбеливающей землей) или экстрагирующими средствами. Для высаживания дополнительных кол-в темных к-т к сырью перед нагреванием добавляют неорганич. соли, напр. NaCl, $Fe(NO_3)_3$, $Al_2(SO_4)_3$. Пример.— 100 ч. смеси к-т, полученной в результате окисления каменного угля с помощью HNO_3 под давлением, растворяют в 500 ч. воды и нагревают 5 час. в автоклаве с перемешиванием при т-ре 200° и давл. 15 *ат*. Выделяющуюся CO_2 непрерывно отводят. Выпадающие составные части (38 вес. ч.) отделяют, а р-р разбавляют водой до увеличения объема в 2 раза. После фильтрования и упарки получают 47 вес. ч. светло-желтой смеси органич. к-т, состоящей в основном из бензолди, три-, тетра- и пентакарбоновой, а также адипино-

вой и янтарной к-т. Продукт дополнительно очищается перекристаллизацией из разб. HNO_3. Н. Кельцев

37499 П. **Производство катионнообменного материала из угля. Гудкоп** (Manufacture of cation exchange material from coal. Goedkoop Martinus L.) [Stamicarbon N. V.]. Пат. США 2735819, 21.02.56 (англ.)

Уголь с размером частиц 0,2—1 *мм* подвергают частичному окислению, нагревая в токе кислородсодержащего газа при 220—350°, и окисленный продукт гидролизуют конц. р-ром щелочи. Время окисления регулируют так, чтобы размер частиц исходного угля и продукта гидролиза (ПГ) был одинаков. Для получения катионнообменного материала повышенной емкости ПГ в твердом состоянии обрабатывают р-ром H_2SO_4 или HCl-к-ты с pH ниже 2, до уменьшения объема на 15—25%. Пример. Битуминозный уголь нагревают 20 час. в токе воздуха при 350° и затем гидролизуют. После зарядки ионами Ca и регенерации с NaCl емкость ПГ составила 745 *мг-экв* CaO/*л*. После обработки 1 н. р-ром H_2SO_4 объем ПГ сократился на 21,5%; емкость его после нейтр-ции содой H-формы увеличилась до 1000 *мг-экв* CaO/*л* или 2120 *мг-экв* CaO/*кг*. С. Гордон

См. также: Общие вопросы 35584, 35588, 35790. Происхождение углей 35791, 35792, 35794. Химич. переработка углей 37123. КИП на коксовых установках 36553. Сточные воды углепереработки 36698, 36699, 36704—36708, 36732; анализ углей 35966.

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редактор *М. О. Хайкин*

37500. **Результаты исследования пластовых нефтей Башкирии. Суханкин Е. И.**, Тр. Уфимск. нефт. н.-и. ин-та, 1957, вып. 2, 78—116

Пластовые нефти — нефти девона Башкирии угленосной свиты и артинского яруса рифогенных массивов условно делятся на 3 основные группы: наиболее тяжелые и наименее насыщ. газом нефти с газовым фактором (ГФ) 19—44 $м^3/т$ и давлением насыщения (ДН) 47—113 $кг/см^2$; средние нефти с ГФ 51—75 $м^3/т$ и ДН 82—94 $кг/см^2$, облегченные нефти с ГФ 73—80 $м^3/т$ и ДН 97—98 $кг/см^2$. Нефти угленосной свиты имеют ГФ 11—25 $м^3/т$, ДН 48—65 $кг/см^2$. Наиболее тяжелые нефти артинского яруса имеют ГФ 45 $м^3/т$ и ДН 37 $кг/см^2$, наиболее легкие — ГФ 100—78 $м^3/т$ и ДН 87—74 $кг/см^2$. Несмотря на различие в характере нефтей в пределах одного и того же горизонта, по различным месторождениям имеется сходство в нефтях, приуроченных к слоям различного возраста, но в пределах одной и той же залежи не наблюдается полного единообразия в характере нефтей вследствие агрессивного воздействия краевых вод. Величина ГФ, определенного в промысловых условиях, не может служить основанием для полного выявления ресурсов газа. Рекомендуется оценивать общие ресурсы газа и различных индивидуальных углеводородов по составу пластовых нефтей. Библ. 23 назв. Г. Марголина

37501. **Исследование высокомолекулярной части нефти. Состав и свойства смолистой части хаудагской нефти. Сергиенко С. Р., Чайко В. П.**, Докл. АН ТаджССР, 1957, вып. 21, 83—91

Приведены и обсуждены эксперим. данные, полученные при исследовании смолистых в-в тяжелой нефти Хаудагского месторождения. А. Вавилова

37502. **Состав высококипящих фракций нефти. Часть III. Гомологи антрацена в нефти Кувейта. Карратерс** (The constituents of high-boiling petroleum distillates. Part III. Anthracene homologues in a kuwait oil. Carruthers W.), J. Chem. Soc., 1956, March, 603—607 (англ.)

Из нефти Кувейта выделены шестнадцать 2,5 градусных фракций, кипящих в пределах 350—390°. Ароматич. углеводороды извлечены из них ацетоном. С применением обработки малеиновым ангидратом и хроматографии на Al_2O_3 выделены антрацен, 2,6- и 2,7-диметилантрацены, 2,3,6-триметилантрацен, 1,3,5,7-, 2,3,6,7- и 1,3,6,7-тетраметилантрацены. Углеводороды идентифицированы по их т-ре плавления, по т-ре плавления полученных из них хинонов и по спектрам поглощения в УФ-области. Найдены также два гомолога антрацена $C_{17}H_{16}$ и $C_{18}H_{18}$, строение которых не установлено. Часть II см. РЖХим, 1957, 72501. Е. Покровская

37503. **Пределы воспламенения углеводородов при высоких температурах и давлениях. Кеннеди, Скотт, Забетакис** (Flammability limits of hydrocarbons at high temperatures and pressures. Kennedy R. E., Scott G. S., Zabetakis M. G.). Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 3, M125—M126 (англ.)

Обзор. Библ. 15 назв. М. П.

37504. **Природный газ и его использование. Сухара**, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, № 1, прилож., 74—82 (японск.)

37505. **Состояние нефте- и углехимической промышленности в Европе и США. Накадзима** (Nakajima Noboru), Кору тару, Coal Tar, 1957, **9**, № 3, 23—31 (японск.)

37506. **Нефтехимическая промышленность Японии. Тамаоки**, Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1956, **1**, № 1, 16—20 (японск.)

Обзор. А. Н.

37507. **Перемещение техасского газолинового завода в Монтана. Сантерленд** (Texas Natural moves into Montana. Sutherland John), Oil and Gas J., 1957, **55**, № 17, 150—151 (англ.)

Сообщается о перебазировании бензинового з-да из шт. Техас в шт. Монтана. Оборудование з-да было демонтировано, перевезено на платформах на расстояние в 2400 *км* и смонтировано на новом месте в течение 6 месяцев. З-д рассчитан на переработку 150 000 $м^3/сутки$ природного газа и выработку в сутки: пропана 79,5; бутана 53; газолина 26,5 $м^3$. Степень извлечения пропана на з-де 80%. Описаны особенности произ-ва и приведена технологич. схема з-да. В. Кельцев

37508. **Контроль последовательной перекачки нефтепродуктов по трубопроводам при помощи гаммаплотномера. Ахроменков А. А., Заславский Ю. С., Варгин А. А., Корнилаев А. Н., Лапин В. П.**, Нефт. х-во, 1957, № 12, 60—63

Дано описание и приведена принципиальная схема разработанного ВНИИНП прибора гамма-плотномера ГП-1 для дистанционного контроля движения зоны смешения двух последовательно перекачиваемых по трубопроводу (Т) нефтепродуктов (Н). В основе работы ГП-1 лежит физ. явление ослабления интенсивности пучка γ-лучей исследуемой средой в зависимости от ее плотности. Эксплуатационными испытаниями прибора на магистральном Т Грозный — Трудовая установлено, что гамма-плотномер с использованием сцинтилляционного счетчика типа ФЭУ-19 с кристаллом NaJ позволяет определить изменение плотности последовательно перекачиваемых Н с точностью до 0,002 $г/см^3$. Сигнал, вызванный малым изменением плотности жидкости, может быть передан на расстояние, что позволяет осуществить телеконтроль за прохождением зоны смешения Н в Т. А. Вавилова

37509. **Гидротранспорт вязких нефтей по прямоугольным открытым каналам. Асатурян А. Ш.**,

Едигаров С. Г., Черникин В. И., Тр. Моск. нефт. ин-та, 1957, вып. 20, 314—321

Дан точный гидродинамич. расчет гидротранспорта высоковязких нефтей (уд. в. < 1) по открытым каналам прямоугольного сечения. Приведены примеры вычисления расхода нефти и воды, а также эффективности гидротранспорта на основе выведенных авторами ф-л. А. Вавилова

37510. Исследование некоторых физических свойств нефтяных эмульсий. Меликова Т. А., Азерб.ССР Элмлəр Акад. хəбəрлəри, Изв. АН Азерб. ССР, 1957, № 12, 17—22 (рез. азерб.)

Исследовано влияние вязкости и электропроводности искусств. нефтяных эмульсий при различных т-рах нагрева и содержании воды на некоторые факторы при обессоливании нефти. А. Вавилова

37511. Опыт производства нейтрализованного черного контакта на Уфимском нефтеперерабатывающем заводе. Палевич Б. П., Новости нефт. техн. Нефтепераработка, 1957, № 9, 6—7

Сообщается, что на заводской установке по сульфированию газойля для произ-ва нейтрализованного черного контакта (НЧК) применяют отработанную серную к-ту конц-ией 83—85%, расход ее составляет 0,6—0,65 *т* на 1 *т* НЧК. Защелачивание органики осуществляется аммиачной водой 12—15%-ной конц-ии, причем показано, что аммиачный НЧК активнее НЧК, приготовленного при помощи каустич. соды. Г. Марголина

37512. Развитие нефтехимии в Румынии. Деби (Le développement de la pétrochimie en Roumanie. Debie Charles), Mécanic, 1957, № 11 (франц.)

Сообщается о широком развитии нефтехим. промсти в РНР на базе природных газов и газов нефтепереработки. Пущен з-д для получения спиртов, ацетона, метилацетона и других р-рителей из пропилена и бутиленов нефтезаводских газов. Из бензинов нефтей Валахии выделяют ароматич. углеводороды: бензол, толуол, ксилол. В конце 1957 г. вступают в эксплуатацию полупромышленные установки алкилирования, каталитич. дегидрогенизации, а также для очистки и окисления ксилолов. Большое содержание нафтенов в румынских бензинах дает возможность использовать их для произ-ва полупродуктов в пром-сти. Сооружается установка для произ-ва синтетич. моющих средств и проектируется оборудование для произ-ва полиэтилена. Г. Марголина

37513. Установка для алкилирования. Стайлс (Alkylation unit. Stiles S. R.), Petrol. Process., 1957, 12, № 7, 114—115 (англ.)

Описана промышленная установка по алкилированию изобутана олефинами на нефтеперерабатывающем з-де Tidewater's Delaware (США). Олефины главным образом бутилены с примесью некоторого кол-ва амиленов и пропиленов и изобутан получают с установки каталитич. крекинга системы «Ортофлоу». Катализатором процесса алкилирования служит H_2SO_4, расход которой не превышает 35,8 *кг* на 1 $м^3$ алкилата. Последний вырабатывается в кол-ве 800—950 $м^3$ в сутки и используется в качестве добавки к авиационному и автомобильному бензинам. Дана схема процесса. В. Кельцев

37514. Получение этилена. 2. Технологические схемы процесса пиролиза. 3. Конструирование трубчатой пиролизной печи. Шатт, Здоник (Making ethylene. 2. Processing scheme — pyrolysis methods. 3. Designing a tubular pyrolysis furnace. Schutt H. C., Zdonik S. B.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 48, 99—103; № 54, 149, 151—152, 154—155 (англ.)

Рассматриваются общие схемы пиролиза газов нефтепереработки: в трубчатом реакторе, где время пребывания реагирующих в-в ограничено 0,6—1,3 сек.; с паровым теплоносителем — парами бензина или газойля, нагретыми до 925°; с твердым теплоносителем со стационарным и движущимся слоем. Рассмотрено влияние времени, т-ры, конц-ии олефинов и давления на кинетику процесса конверсии. Приводятся примеры пиролиза для этан-этилен-водородной системы, находящейся в равновесии; обсуждается механизм побочных р-ций. На основе изучения р-ции пиролиза этана, пропана, бутана и т. д. в зависимости от различных факторов предлагается использовать кинетич. изотермы для проектирования трубчатых печей; при исследовании кинетики процесса обращается внимание на толщину пограничного слоя в переходной области. Приводятся графики для промышленных печей пиролиза, перерабатывающих лигроин, показывающие зависимость теплонапряжения и т-ры от числа труб и схемы охлаждающей системы (для быстрого снижения т-ры продуктов) конверсии. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 24257. Ю. Коган

37515. Потребление сжиженного газа в баллонах для бытовых целей и промышленностью. Анализ сбыта нефти и ее продуктов. Гревель (Der Flüssiggasvertrieb in Flaschen für Haushalt und Gewerbe. Die Marktanalyse von Mineralöl und seinen Produkten. Grevel Wilhelm), Gas- und Wasserfach, 1957, 98, № 11, 253—257 (нем.)

Приведены статистич. данные за 1956 г. о снабжении ФРГ нефтью, производительности з-дов по ее переработке, ассортименте вырабатываемых продуктов, потреблении и произ-ве сжиженного газа и прогноз до 1960 г. Б. Энглин

37516. Улучшение диффузионных пламен. Патнам (Improving diffusion flames. Putnam Abbott A.) Battele Techn. Rev., 1956, 5, № 3, 11—14 (англ.)

Для повышения эффективности диффузионных пламен, представляющих большой интерес для пром-сти (при сжигании газа и жидкого сырья в промышленных горелках), рекомендуется применять рециркуляцию потоков газов, напр. возврат горячих продуктов горения к свежей струе подаваемого воздуха, ввод воздуха и горючего в горелку рядом или под углом друг к другу для создания большей турбулизации и достижения быстрого смещения потоков и пр. Приведены схемы нескольких промышленных горелок с различными типами рециркуляции потоков. М. Полякова

37517. Практические рекомендации по изменению конструкции промышленных горелок при переходе с газа дальнего газоснабжения на природный газ. Мур (Empirische Ermittlung der an Industriegasbrennern vorzunehmenden konstruktiven und betrieblichen Änderungen bei Umstellung von Ferngas auf Erdgas und Ableitung der dafür geltenden Gesetzmäßigkeiten aus den praktischen Beobachtungen. Muhr Willi), Gas. Wasser. Wärme, 1957, **11**, № 1, 5—9 (нем.)

Рассматриваются вопросы, связанные с переводом промышленных газовых горелок с газа состава (в %): H_2 57; CH_4 23,5; CO 5,5; CO_2 2,3 на природный газ (74,4 CH_4, 18,0 CO_2). На основании испытаний различных типов горелок на обоих газах даны рекомендации по изменению их конструкции. Б. Энглин

37518. Докторско-воздушно-щелочная очистка ингибированного бензина. Рампино, Горем (Doctor-air-caustic sweetening of inhibited gasoline. Rampino L. D., Gerham M. J.), Petrol. Engr, 1957, **29**, № 2, C12—C14 (англ.)

Результаты применения нового способа очистки бензина от меркаптанов. А. Равикович

37519. Гидроочистка лигроинов термического крекинга. Гофман, Льюис, Уодли (Hydrofining

thermally cracked naphthas. Hoffmann E. J., Lewis E. W., Wadley E. F.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, 656 (англ.)

Для удаления диенов с сопряженной двойной связью и S-соединений из лигроинов, полученных при термич. реформинге нефти Зап. Техаса и термич. крекинга прямогонных нефтяных остатков, осуществлено селективное гидрирование с промышленным катализатором никель-сернистый вольфрам. Процесс проводили при 205—290°, давл. 3—15 *ат*, не затрагивая заметно олефины. Скорость подачи сырья 18 об/об катализатора в 1 час, подача H_2 18—700 *м*³ на 1000 *л* сырья. Скорости гидрирования могут быть выражены ур-ниями; $\lg 1/(1-f_T) = K_T \cdot \theta \cdot Ph / Po$ и $\lg 1/(1-f_k) = K_k \cdot \theta \cdot X_h$, где K_T и K_k — соответственно константы скорости р-ции полного превращения и превращения диенов; f_T — превратившаяся часть всех непредельных (по уменьшению бромного числа); f_k — превратившаяся часть диолефинов, установленная спектральным анализом в УФ-области, P_h и P_0 — начальное парц. давление соответственно H_2 и суммы олефинов; X_h — молярная доля H_2 на входе в реактор; θ — обратная величина объема реагирующих компонентов, поступающих в реактор, отнесенная к объему катализатора в час, в условиях реакционного пространства. Приведены значения K_k и K_T при различных т-рах. Максим. селективность гидрирования диенов достигнута при мол. соотношении H_2: сырье = 1. Н. Кельцев

37520. **Установка для гидроочистки. Торнтон** (Desulfurizing unit. Thornton D. P., Jr), Petrol. Process., 1957, 12, № 7, 118—1 1 (англ.)

Описаны установки гидроочистки нефтепродуктов от S-соединений на нефтеперерабатывающем з-де Тайдуотер Делавер. На з-де сооружены 5 отдельных установок общей пропускной способностью 13 900 *м*³ нефтепродуктов в сутки. Гидроочистка производится на Co-Mo-катализаторе, водород для процесса получается от установок каталитич. реформинга з-да и от спец. водородной установки. На установках перерабатывается: I. Смесь прямогонного лигроина (S 0,2%) и бензина, полученного при коксовании нефтяных остатков (S 1%); очищ. продукт содержит 0,02% S. II. Прямогонный дистиллят, содержание S снижается с 0,52 до 0,1%. III — тяжелый бензин каталитич. крекинга, содержание S снижается с 1,5 до 0,01%. IV. Легкий прямогонный газойль, содержание S снижается с 1,6 до 0,1%. V. Очищают смесь газойлей коксования нефтяных остатков и каталитич. крекинга, содержащие S 4—3,9%; в очищ. продукте содержание S составляет 0,5%. Кол-ва и соотношения продуктов, перерабатываемых на отдельных установках, могут изменяться. Приведены схемы установок. В. К.

37521. **Олефины из нефти. Бейкер** (Olefins from petroleum. Baker L. B.), Chem. Trade J. and Chem. Engr, 1957, 141, № 3678, 1297—1298 (англ.)

Кратко описано выделение олефинов, в основном этилена и пропилена равной степени чистоты, из легких нефтяных фракций и из газов крекинга, а также указаны условия компримирования газового сырья при ~38,5 *ат* и сушки твердыми осушителями. Рассмотрена схема работы деметанизатора, деэтанизатора, удаления C_2H_2 из олефинов промывкой селективными р-рителями (ацетон, диметилформамид). Указаны сорта металлов, применяемые для конструкций в условиях работы при т-рах от —130 до +205° при давл. ⩾ 38,5 *ат*. Г. Марголина

37522. **Исследование структуры вазелинов. Лейбниц, Престинг** (Zur Strukturuntersuchung von Vaselinen. Leibnitz E., Presting W.), Schmiertechnik, 1956, № 4, 197—201 (нем.)

На основании исследования состава, микроскопич. структуры и реологич. свойств образцов вазелинов различного происхождения рекомендованы предельные соотношения компонентов для приготовления искусств. вазелина: содержание озокерита или петролатума с т. заст. ~ 50° ⩾ 70% парафиновой части, твердых *н*-парафинов с т. заст. ~ 67° ⩽ 10—15% и масла с вязкостью 90—100 *спуаз* при 20° 55—65% от веса вазелина. Характерная вазелиновая структура образуется только при содержании масла 60—70% и парафиновой части 40—30%. Смесь, содержащая 65% масла и 35% мягкого озокерита, является оптимальной. Б. Энглин

37523. **Асфальты, битумы. Барт** (What is asphalt? Barth E. J.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 9, 290 (англ.)

Краткие сведения о составе, методах получения и классификации асфальтов и битумов. Г. Марголина

37524. **О возможности разрушения битумных покрытий сульфитными экстрактами и лигнином. Станик** (O možnostiách rozpodu živičných kobercov účinkom sulfitových výluhov a lignínov. Staník Vojtech), Silnice, 1956, 5, № 5, 115—117 (словац.)

Проведены лабор. опыты добавления различных видов лигнина к битумной эмульсии для выяснения его влияния на гомогенность, стабильность эмульсии и проч.; серия опытов была поставлена с введением дополнительно 0,1%-ного р-ра CaCl. Показано, что при применении сульфитных экстрактов и CaO-лигнинов качество сооружаемых дорожных покрытий существенно повышается, а также удешевляется их стоимость. Указанные добавки не обладают эмульгирующей способностью, но улучшают дисперсность и стабильность битумных эмульсий; разрушаемость дорожных покрытий в этих условиях исключается. К. З.

37525. **Современное состояние и перспективы использования природного газа. Ямамото,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 3, 10—13 (японск.)

37526. **Об использовании рудничного газа. Сугияма,** Кагаку когё, Chem. Lnd. (Japan), 1957, 8, № 6, 12—15 (японск.)

37527. **Гидраты природных газов. Чаплинский** (Wodziany (hydraty) gazów ziemnych. Czapliński Andrzej), Nafta (Polska), 1956, 12, № 6, 155—158, № 7, 186—190 (польск.)

Рассмотрены свойства гидратов природных газов (ГПГ), условия их образования, структура и хим. состав. Указываются трудности, могущие возникнуть при транспортировке газов по трубопроводам вследствие образования ГПГ, а также способы предотвращения этого явления. Обсуждаются также возможности использования ГПГ для целей хранения, разделения и очистки природного газа. Библ. 31 назв. A. Hulanicka

37528. **Гидравлическое сопротивление активированного угля при прохождении газа. Кельцев Н. В.,** Газ. пром-сть, 1957, № 12, 31—35

Исследовано гидравлич. сопротивление промышленных активированных углей (АУ) потоку различных газов (H_2, CO_2, CH_4, N_2); построены графич. зависимости коэф. сопротивления от чисел Рейнольдса, позволяющие рассчитывать перепад давления как в периодич. адсорберах, так и в установках с движущимся слоем адсорбента. Предложены ф-лы для определения перепада давления в слое АУ в зависимости от скорости газового потока, его вязкости и плотности, высоты слоя и зернения сорбента. Средняя ошибка расчета ± 4%. А. Вавилова

37529. Влияние скорости потока на реакцию окислительного пиролиза метана. Стром Д. А., Зелизный А. М., Шевчук В. У., Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1957, **2,** № 1, 95—100

Опыты проводили в трубчатой печи со смесью 40% O_2 и 60% газа дашавского месторождения. Скорость потока (СП) газа оказалась основным фактором, влияющим на скорость распада CH_4 и образование C_2H_2. При 1200° и СП 5 *м/сек* содержание C_2H_2 в газе пиролиза 7,8%; при 10 *м/сек* 8,1%. Б. Энглин

37530. Получение химических продуктов на основе природного газа. Цуцуми, Chem. Engng, Кэмикару эндзиниярингу, 1957, **2,** № 3, 215—218 (японск.)

Обзор. А. Н.

37531. Производство ацетилена из природных газов. Гриненко Б. С., Беркович В. Б., Газ. пром-сть, 1957, № 12, 26—31

Обзор современных методов произ-ва C_2H_2 из природных газов. Приведена схема реакционной печи для получения C_2H_2 методом окислительного пиролиза CH_4, основанным на ведении процесса в высокоскоростном турбулентном газовом потоке. Библ. 13 назв. А. Вавилова

37532. Физико-химические характеристики саж, полученных из ароматических углеводородов. Шуба (Chemiczna charakterystyka własności sadz otrzymanych z węglowodorów aromatycznych. Szuba Jerzy), Zesz. nauk. Politechn. slaskiej, 1957, № 12, 35—79 (польск.; рез. русск., англ.)

Проведены определения физ.-хим. свойств 29 сортов отечественных и 6 сортов зарубежных саж, а именно: влажности, экстрагирования ацетоном, зольности, содержания летучих в-в, насыпного веса, уд. веса, сорбционной способности (по дифенилгуанидину, 4-хлористому углероду и йоду), теплоты смачивания CCl_4, величины pH и размеров частиц. Показано, что сажи, полученные из антрацена, как наиболее приближающиеся по своим хим. свойствам к сажам из алифатич. углеводородов, более отвечают требованиям резиновой пром-сти, чем сажи, выработанные из нафталина. Для оценки активности сажи и ее классификации обязательно определение в саже pH, сорбционной способности (по дифенилгуанидину) и содержания летучих в-в. Для оценки качества сажи при заводском контроле произ-ва рекомендовано определять: влажность (не выше 3%); содержание летучих в-в (4—7%); экстракт ацетоном ($\leqslant$0,7%); зольность ($\leqslant$0,05%); содержание Cu и Mn в золе (0,00%); содержание к-т в пересчете на SO_2 ($\leqslant$ 0,05%); содержание коксика ($\leqslant$0,05%); сорбционная способность (по дифенилгуанидину) (8—20%); pH (3,3—6,5); насыпной вес (для прессованной сажи $>$150 *г/л*); уд. вес ($\leqslant$1,80 *г/см*³). Библ. 73 назв. К. З.

37533. Перспективы развития в области жидких моторных топлив. Танненбергер (Entwicklungsperspektiven auf dem Gebiete der flüssigen Kraftstoffe. Tannenberger), Kraftfahrzeugtechnik, 1957, 7, № 2, 59—62 (нем.)

Кратко освещается современное положение с жидкими топливами для наземного транспорта. В. Щекин

37534. Предпламенные реакции в дизелях. Часть IV. Влияние степени сжатия. Гарнер, Мортон, Сонби, Григг (Pre-flame reactions in diesel engines. Part IV. The effect of compression ratio. Garner F. H., Morton Frank, Saunby J. B., Grigg G. H.), J. Inst. Petrol., 1957, **43,** № 400, 124—130 (англ.)

Исследовалось влияние степени сжатия (СС) на предпламенные процессы (ПП) на дизеле CFR, обычно используемом для стандартных определений цетановых характеристик по ASTM. Изучалось высокоцетановое парафинистое топливо с цетановым числом (ЦЧ) 70 и низкоцетановое нафтеновое топливо с ЦЧ 32. Интенсивные ПП имеют место для обоих топлив при высоких СС при раннем впрыске топлива в камеру сгорания. Так, при впрыске высокоцетанового топлива за 25 или 30° до верхней мертвой точки (ВМТ) ПП высокой интенсивности отмечаются при СС 21,6; при СС 29,2 наблюдаются менее интенсивные ПП, а при 24,5 ПП протекают настолько интенсивно, что практически сливаются с процессом горения топлив. Для низкоцетанового топлива при впрыске за 20° до ВМТ интенсивные ПП наблюдаются для СС 29,2; при 24,5 ПП, так же как для высокоцетанового топлива, сливаются с процессом сгорания топлива. При дальнейшем снижении СС до 21,6 ПП развиваются медленно, следствием чего является жесткая работа двигателя. В соответствии с интенсивностью ПП изменяется период задержки воспламенения (ПЗВ) топлив. При увеличении СС для высокоцетанового топлива до 23 и низкоцетанового — до 25 происходит снижение ПЗВ. При дальнейшем увеличении СС выше этих критич. величин, ПЗВ несколько растет. Часть III см. РЖХим, 1958, 26506. В. Зрелов

37535. Об актуальных вопросах применения жидких топлив. Ибен, Креспи (A propos des données actuelles pour l'emploi des combustibles liquides. Hubin R., Crespi S.), Chaleur et ind., 1955, 36, № 361, 265—266 (франц.)

См. РЖХим, 1958, 22740.

37536. Синтетическое жидкое топливо. Кинг (Synthetic liquid fuels. King J. G.), Coke and Gas, 1957, **19,** № 214, 96—103 (англ.)

Обзор исследовательских и опытных работ Горного бюро США по каталитич. синтезу углеводородов из CO и H_2, подземной газификации, гидрогенизации углей, переработке сланцев в жидкие топливные продукты, каталитич. синтезу CH_4 из CO и H_2. Работы подробно изложены в ежегодных отчетах Горного бюро: Annual Report of the Secretary of the Interior № 5043, № 5044, № 5046, 1954 г.; № 5118, № 5119, № 5137, 1955 г.; № 5236, № 5237, 1956 г. В. Кельцев

37537. Новые смазочные материалы. Чантер (Neuartige Schmierstoffe. Tschanter E.), Gummi und Asbest, 1956, **9,** № 8, 452—453 (нем.)

Описаны свойства MoS_2 как смазочного материала. Приведена пространственная модель строения молекулы с указанием межатомных расстояний. Н. Щеголев

37538. Исследование смазки. Противоизносная эффективность MoS_2. Банктё (L'évolution de la lubrification. Efficacité du MoS² comme inhibiteur de corrosion d'usure (oxydation par frottemen). Becteux Michel), Mach.-outil franç., 1956, **21,** № 116, 75, 77, 79, 81 (франц.)

Описываются методика и результаты исследования противоизносных свойств MoS_2. В. Щекин

37539. Технические требования к смазочным материалам. Часть I. Эллис (Lubricant specifications. Part I. Ellis E. G.), Scient. Lubricat., 1956, **8,** № 6, 14—15, 17—19, 21 (англ.)

Изложены причины классификации смазочных масел по происхождению, составу и назначению. Указывается на необходимость упрощения классификации технич. условий на масла. В качестве примера простой и удобной классификации масел автор приводит классификацию, принятую в США, в основу которой положено значение вязкости масла. А. Виппер

37540. О гетерогенном катализе металлов при окислении масел в тонком слое. Беренсон С. П., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 1, 67—70

Исследовалось влияние металлов и их окислов на термич. свойства авиамасла МС-20 [по методике К Папок с сотрудниками; моторная испаряемость (МИ), рабочая фракция (РФ) и лак (Л)], а также растворимость получаемых при этом лаковых пленок в петр. эфире и хлороформе. Исследование, проводившееся на стали, меди, дурале и хроме при 250, 270 и 300° и времени нагрева 30 и 60 мин., показало, что металлич. поверхность оказывает существенное каталитич. влияние на МИ, РФ и Л, особенно при т-рах ≤ 270°. Наибольшая МИ имеет место на стали и хроме, при этом на стали образуется наибольшее кол-во Л и как следствие этого остается наименьшее кол-во РФ. Так при 250° и 30 мин. МИ, РФ и Л (в %) соответственно: для стали составляют 56,9, 29,7 и 13,4, для меди 48,2, 48,9 и 2,9, для дураля 43,1, 56,7 и 0,20, для хрома, 59,2, 40,8 и 0,0. Окислы металлов играют роль отрицательных катализаторов причем их действие проявляется особенно заметно в начальной стадии. Лаковая пленка, образовавшаяся на поверхности стали при окислении 0,1 *г* масла в течение 30 мин. при 250°, оказалась менее растворимой в петр. эфире (72,3%), чем лаковые пленки, образовавшиеся на латуни (98,5%) и дурале (96,5%); в хлороформе растворимость соответственно равна 18,2, 0,43 и 1,97%. Это свидетельствует о более глубокой стадии окисления масла на стальной поверхности.

Б. Энглин

37541. **Исследование разложения масел, отдельных групп углеводородов и их смесей в электрическом поле.** Кулакова Р. В., Крейн С. Э., Журавлева Р. М., Вестн. электропром-сти, 1957, № 12, 11—15

Проведено исследование изменения хим. и электрич. характеристик масел, выделенных из них основных групп углеводородов и их смесей при воздействии ионизации. Для исследования был применен стеклянный цилиндрич. сосуд, в дно которого впаяна Мо-проволока диам. 2 *мм*, служившая одним из электродов; вторым электродом являлась станиолевая обкладка, которой покрывалась поверхность сосуда, закрывавшегося стеклянной пробкой с масляным затвором, в которую был впаян масляный манометр. В качестве газовой среды применялся H_2. Показано, что нафтено-парафиновые фракции углеводородов более склонны к газовыделению, чем масла, из которых они выделены. Удаление из масел ароматич. углеводородов увеличивает склонность масел к газовыделению. Добавление к нафтено-парафиновым 15% ароматич. углеводородов снижает процесс газовыделения. Высоковязкие масла нормальной очистки при воздействии ионизированной газовой среды работают со значительно менее интенсивным газовыделением, чем маловязкие масла. Нафтено-парафиновые фракции, выделенные из масел разных нефтей, но близкие по вязкости, оказываются близкими и по склонности к газовыделению. Почти все испытанные масла и фракции ухудшили под влиянием ионизированной водородной среды свои диэлектрич. свойства. Под воздействием ионизации масла претерпевают некоторое усложнение молекул. Библ. 12 назв.

Г. Марголина

37542. О старении **моторных смазочных масел.** Фрёйнд (A motorkenöolajok fáradási jelenségeiről. Freund Mihály), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, 6, № 1-2, 237—248 (венг.)

37543. **Критерий состояния минерального масла.** Некке (Refinition einer Zustandszahl für Mineralöle. Näcke H.), Elektro und Maschinenbau, 1956, 73, № 3, 52—61 (нем.)

Основываясь на том, что в масле при старении накапливаются полярные в-ва, изменяющие его диэлектрич. свойства, автор предложил метод контроля качества масла или степени его очистки по измерению диэлектрич. постоянной. Дан вывод ур-ния для нового критерия, названного числом состояния масла.

Н. Щеголев

37544. **Действие присадок к смазочным маслам.** Сев (La question des additifs aux huiles lubrifiantes. Seive Roger), Techn. et applic. pétrole, 1957, 12, № 138, 5245—5246 (франц.)

Изучено действие на трущиеся поверхности металлов присадок к маслам, содержащих Cl- и S-соединения с активной и нейтр. S. С присадками, содержащими Cl, при возрастании давл. от 1200 до 1750 *кг/см²* наблюдалось лишь слабое образование хлористых соединений Fe на трущейся поверхности. С присадками, содержащими Cl и S, наблюдалось все возрастающее образование FeS при повышении давления с 500 до 1750 *кг/см²*. Образующиеся на подшипниках S-соединения не смазывают трущиеся поверхности. Присутствие Cl способствует фиксации S поверхностью металла. Описан механизм действия ингибиторов окисления и коррозии и детергентов.

Е. Покровская

37545. **Радиохимическое исследование механизма действия присадок к маслам.** Заславский Ю. С., Крейн С. Э., Шнеерова Р. Н., Шор Г. И., Тр. Всес. н.-и. ин-т по переработке нефти и газа и получению искусств. жидк. топлива, 1957, вып. 6, 85—106

Изучен механизм действия антикоррозионных присадок «осерненное масло» и трифенилфосфат с радиоактивными S^{35} и P^{32}. Установлено, что вначале присадка образует на поверхности металла защитную пленку, которая в дальнейшем разрушается и смывается кислыми продуктами, образующимися при окислении масла в процессе работы. Вплоть до истощения ее присадка воссстанавливает разрушенную защитную пленку.

А. Равикович

37546. **Исследование пусковых качеств масел на двигателе ЗИЛ-120.** Пучков Н. Г., Рубинштейн С. Ф., Тр. Всес. н.-и. ин-т по переработке нефти и газа и получению искусств. жидк. топлива, 1957, вып. 6, 24—32

Исследование проводили на двигателе ЗИЛ-120 путем его проворачивания с помощью аккумуляторной батареи и стандартных стартеров СТ-15 или СТ-45. При режиме пуска и разных т-рах охлаждения двигателя определяли прокачиваемость масла (кол-во, подаваемое масляным насосом в 1 мин.) и сопротивление проворачиванию. Найдено, что пусковые качества масел в двигателе ЗИЛ-120 определяются величиной вязкости при низких т-рах. Установка стартера СТ-45, вместо СТ-15, позволяет повысить вязкость масла со 100 до 300 *пуаз* (предел прокачиваемости) и до 100 *пуаз* (предел запуска).

А. Равикович

37547. **Об изменении свойств смазочных масел при эксплуатации и методах оценки их качества.** Кобата, Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists' Soc., 1956, 5, № 1, 27—32 (японск.)

37548. **Новый синтетический загуститель для консистентных смазок.** Дрэр, Хоттен, Картер (A new synthetic thickener for multipurpouse lubricating grease. Dreher J. L., Hotten B. W., Carter C. F.), NLGI Spokesman, 1957, 20, № 11, 10—15 (англ.)

Описан новый загуститель для масел Na-соль N-октадецилтерефталаминовой к-ты (к-та I). Присадку получают взаимодействием NaOH с метиловым эфиром I, которую синтезируют из диметилтерефталата и смеси октадецил- и гексадециламинов. Описаны свойства различных смазок с новой присадкой.

Е. Покровская

37549. Исследование масло-водяных эмульсий для обработки (сверления) металлов. Бек, Бек (Beitrag zur Kenntnis mit Wasser mischbarer Metallbearbeitungsöle (Bohröle). Boeck W., Boeck E.), Maschinenbautechnik, 1957, 6, № 3, 153—154 (нем.)

Проводили исследования по установлению причин ржавления при применении эмульсий для сверления. Найдено, что с жесткой водой и при 4-дневном медленном пропускании воздуха наблюдается коррозия металлич. изделий и образование шламма, содержащего до 80—90% Ca. В отсутствие воздуха ржавления и образования шламма не происходит. Добавлением Na- или K-солей сульфонафтеновых к-т образование шламма может быть уменьшено. Аналогичное действие оказывают Na-мыла абейтиновой к-ты. Дано описание двух методов определения склонности эмульсий вызывать ржавление и образование шламма.

Б. Энглин

37550. Микроопределение плотности жидких углеводородов методом поднимающейся капли. Неттесхейм (Mikrodichtebestimmung flüssiger Kohlenwasserstoffe nach einer Tropfen steigmethode. Nettesheim Gottfried), Erdöl und Kohle, 1957, **10**, № 2, 73—74 (нем.)

Приводится описание простого прибора для определения плотности жидких углеводородов, в основу которого положено определение времени подъема или опускания капли определенного размера в соответствующей жидкости, напр. в воде. Для определения плотности требуется 3 *мг* продукта. Определение занимает 5—10 мин. и проводится с точностью до 0,5%.

Б. Энглин

37551. Прямое определение кислорода в нефтепродуктах. Байбаева С. Т., Музыченко В. П., Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 9, 8—10

Сущность метода состоит в том, что навеску нефтепродукта (50—300 *мг*) подвергают термич. разложению в кварцевой трубке над раскаленной сажей при 1150° в токе N_2, очищ. от O_2. Образующуюся при этом CO окисляют CuO при 250—280° в CO_2, который поглощается аскаритом и определяется весовым способом. Метод дает более точные результаты, чем определение кислорода по разности при определении элементарного состава. Приводится схема установки.

А. Нагаткина

37552. Ультразвуковой метод определения качества парафинистого дистиллята. Гришин А. П., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 6, 54—58

Разработан метод, позволяющий определять качество парафинистого дистиллята и свойства его фильтруемости по распространению в нем ультразвуковых колебаний. Для оценки этих свойств сырья парафинового произ-ва предлагается показатель кристаллизуемость — степень затухания интенсивности ультразвука. Процесс оценки качества сырья предлагаемым методом может быть автоматизирован. Г. Марголина

37553 К. Опыт пуска и наладки технологических установок нефтеперерабатывающих заводов (Электрообессоливание, перегонка нефти, термический и каталитический крекинги, газофракционирование и алкилирование). Арутюнов И. Х., М., Гостоптехиздат, 1957, 170 стр., илл., 5 р. 80 к.

37554 П. Комбинированный процесс перегонки и переработки нефти. Битнер, Нелсон (Combination crude distillation and oil refining process. Bittner Raymond E., Nelson Channing C.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2777801, 15.01.57

Усовершенствованный процесс получения высококачественных нефтепродуктов с пределами кипения моторного топлива включает стадии: перегонка исходной нефти для получения дистиллята и отбензиненного остатка (I), содержащего компоненты газойля, кипящие выше 620°; прохождение I в зону фракционирования (ЗФ), работающую под давл. 0,3—1 *ат*; удаление из ЗФ в точке выше точки ввода I фракции газойля, содержащей углеводородные компоненты, кипящие выше 620°; каталитич. крекинг фракции газойля при 430—540° и давлении от атмосферного до 3,5 *ат*; удаление продуктов крекинга из крекинг-зоны и ввод их в ЗФ в точке ниже точки ввода I; стриппинг I с парами крекинг-продуктов в ЗФ; выделение дистиллятной фракции и остатков I из ЗФ; удаление дистиллятной фракции с промежуточными пределами кипения из ЗФ и каталитич. крекинг ее при низком давлении для получения вытекающего потока, содержащего низкокипящие компоненты; ввод этого потока в ЗФ и стриппинг I в ЗФ с парами вытекающего потока. Даны три схемы процесса.

Г. Марголина

37555 П. Аппаратура для переработки нефти. Митчелл (Apparatus for treating petroleum. Mitchell Kearney F.). Пат. США 2749289, 5.06.56

Аппаратура для перегонки нефти с получением дистиллятов любого заданного уд. веса с развитым теплообменом. Нефть проходит снизу вверх последовательно 2 резервуара, в которых расположены теплообменные змеевики, и поступает вниз вертикального перегонного куба (КУ), заполняя его до определенного уровня. Внутри КУ расположен конус (КН) с широкой частью в днище КУ. КН обогревается форсунками, дымовая труба выводит дымовые газы из верхней части КН. Нефть нагревается и испаряется при сообщении тепла через стенку КН. Пары сверху КУ проходят один из теплообменных змеевиков, нагревая исходную нефть. Неиспарившийся остаток выводится из приемника, который имеется в средней части КУ (окружает дымовую трубу КН) и поступает во второй КУ, предварительно подогреваясь парами второго КУ. Число КУ зависит от требуемого числа продуктов.

С. Розеноер

37556 П. Каталитическое превращение углеводородов. Сиболд (Catalytic conversion system. Seebold James E.) [Standard Oil Co.]. Канадск. пат. 510409, 22.02.55

Поток углеводородного сырья нагревается в условиях, обеспечивающих превращение углеводородов за счет тепла, поглощенного из каталитич. массы (КМ). Превращение сопровождается закоксовыванием КМ и падением т-ры. При продувке воздухом кокс выгорает, КМ регенерируется и затем очищается. Выделяющаяся теплота регенерации поглощается КМ, т-ра на впускной стороне системы становится выше, чем на выпускной; наблюдается нормальное температурное изменение в слое по направлению потока через КМ; части КМ становятся все более нагретыми, по мере повторения операции от цикла к циклу и имеется тенденция к появлению во всяком случае одного горячего участка в промежуточной части КМ. Усовершенствование процесса заключается в предварительном нагреве потока воздуха примерно до т-ры конверсии и в пропускании части его через КМ для регенерации за счет теплоты сгорания углистых отложений; в пропускании дополнительного кол-ва подогретого воздуха через КМ, при этом КМ нагревается со стороны впуска примерно до т-ры конверсии, а со стороны выпуска охлаждается до безопасной т-ры, более высокой, чем т-ра у впуска. Метод произ-ва бутадиена состоит в нагреве потока смеси нормальных бутанбутилена (I) до т-ры превращения ~ 595°, в прохождении I под давл. ~ 0,45—1,82 *кг* через алун-

довую КМ (смес. Cr_2O_3 на Al_2O_3 с ~ 2 ч. алунда). КМ, имеющая большую площадь поперечного сечения и ~ 92 *см* высоты, доводится до т-ры конверсии продувкой воздухом. При этом во всяком случае часть I превращается в бутадиен; скорость потока 200—800 объемов в час I (измеренной в стандартных условиях) на объем катализатора в КМ. Подача I через КМ прерывается каждые 15 мин. для продувки предварительно нагретым до т-ры конверсии, воздухом в течение 7,5 мин. со скоростью 25—50 объемов в 1 мин. воздуха на объем КМ и для последующей очистки КМ в течение 7,5 мин. Цикл повторяется непрерывно, имеются 4 отдельные реактора с КМ, расположенные так, что два работают непрерывно, один продувается и один очищается. Г. Марголина

37557 П. **Процесс и аппарат для контактирования углеводородов с движущимся катализатором. Уотсон** (Process and apparatus for contacting hydrocarbons and catalysts particles in a moving bed. Watson Kenneth M.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2767129, 16.10.56

Предложен метод конверсии нефтяных углеводородов при контактировании с движущимся слоем мелко раздробленного крекинг-катализатора (К) при т-рах крекинга. По удлиненному вертикальному подъемнику (I) К из регенератора поступает самотеком в верхнюю расширенную часть реактора (Р). Спец. устройство, помещенное у основания I в виде полого опрокинутого конуса с более широким диаметром, чем поперечное сечение I, препятствует свободному падению слоя К и отклоняет его вверх. В пространство Р, расположенное ниже выходного отверстия I, инжектируется равномерно и периферически поток сырья, состоящий из парообразных и ~ 20—70% жидких углеводородов, противотоком к свободно падающему слою К, поддерживая движущийся вверх слой К. Продукты конверсии выделяются из слоя в нижней части Р. Дана схема аппарата. Г. Марголина

37558 П. **Способ получения углеводородов с расплавленным агентом. Уоткинс** (Method of processing hydrocarbons with a molten medium. Watkins Charles H.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2749288, 5.06.56

Предложено усовершенствование процесса крекинга высококипящих углеводородов. При контактировании сырья с катализатором — расплавленными солями при 260—816° и давл. 0—133 *ати* в реакционную зону вместе с сырьем вводится ароматич. продукт с конденсированными бензольными ядрами (фенантрен, антрацен, пирен) для растворения образующихся асфальтовых в-в и кокса. Из реакционной зоны смесь продуктов р-ции и ароматич. р-рителя поступает в зону разделения, смешиваясь при входе с потоком лигроина, который подается для осаждения кокса. Осажденный кокс выводится снизу сепаратора. Жидкие продукты разделяются фракционированием, и ароматич. р-ритель возвращается в зону р-ции. Часть продуктов р-ции возвращается в сепаратор, как осадитель. С. Розеноер

37559 П. **Гидроформинг с псевдоожиженным катализатором, с обратным температурным градиентом. Фриц, Николай, Николсон** (Fluid hydroforming process with inverse temperature gradient. Fritz Robert J., Nicolai Lloyd A., Nicholson Edward W. S.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2777803, 15.01.57

Усовершенствован процесс гидроформинга углеводородов в контакте с частицами тонкоизмельченного катализатора (К), состоящего главным образом из окиси металла VI группы, диспергированной на носителе, при 455—510°, под давл. 3,5—35 *ат* при вес. отношении К : сырье = от 0,5—1 до 1,5—1. Усовершенствование включает: поддержание двух плотных псевдоожиженных слоев в реакционной зоне (РЗ) в вертикальном положении относительно друг друга, нижнего при 470—480° и верхнего при 480—510°; прохождение предварительно нагретых до 425—565° углеводородных паров и богатого H_2-газа, предварительно нагретого до 565—705°, вверх последовательно через упомянутые слои К, в кол-ве 175—1400 $м^3$ на $м^3$ жидкого сырья; непрерывное удаление потока отработанного К из нижнего слоя К в РЗ; регенерацию отработанного К в регенераторе выжиганием углистых отложений при 565—705°; рециркуляцию горячего регенерированного К в верхний слой К в РЗ; поддержание высокой скорости поступления К из нижнего слоя в верхний в РЗ для регулирования т-ры свежерегенерированного К в контакте с содержащей H_2 реакционной смесью в верхнем слое К в пределах т-ры ниже 510°. Дана схема процесса. Г. Марголина

37560 П. **Гидроформинг в псевдоожиженном слое. Берг, Уорд** (Fluid hydroforming. Berg Robert L., Ward Georgt D.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2768124, 23.10.56

Метод гидроформинга прямогонного дистиллята (Д) с пределами кипения 95—175° и содержащего 35—50% нафтенов отличается тем, что отработанный катализатор (К) в псевдоожиженном слое возвращается из зоны регенерации в зону гидроформинга (ЗГ) при т-рах регенерации. Нагретый до ~ 455° Д вместе с H_2-содержащим газом загружается в ЗГ, в которой находится в псевдоожиженном слое пылевидный К, состоящий из окиси молибдена, нанесенной на Al_2O_3. Одновременно в ЗГ поступает горячий регенерированный К со скоростью 1,42 *кг/м*^{3} Д, при этом газообразные продукты в ЗГ направляются вверх в контакте с пылевидным К со скоростью от 0,15 до 0,9 *м/сек*. Реагенты в течение времени, достаточного для р-ции гидроформинга, находятся в требуемых условиях т-ры и давления. Продукты в виде верхних погонов уводятся из ЗГ. Содержащий H_2 газ отделяется от жидких в нормальных условиях компонентов, охлаждается и промывается для удаления C_4 и высших углеводородов. Содержащий H_2 газ, в котором имеются C_1, C_2 и C_3, нагревают до т-ры ~ 815° для дегидрирования углеводородов C_2 и C_3 и подают с повышенным, благодаря присутствию олефинов, запасом тепла в ЗГ со скоростью 510 $м^3$ (станд. услов.) газа на $м^3$ Д, поступающего в ЗГ, в которой олефины гидрируются, при этом большая часть тепла экзотермич. р-ции используется для поддержания р-ции гидроформинга. Дана схема процесса. Г. Марголина

37561 П. **Гидроформинг высокосернистого сырья. Фриц** (Hydroforming high sulfur feed stocks. Fritz Robert J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2756191, 24.07.56

Усовершенствование процесса реформинга углеводородов, выкипающих в интервалах кипения моторных бензинов, с содержанием S 0,1% и выше в псевдоожиженном слое катализатора (К), содержащего окись Mo на носителе. При сернистом сырье часть окиси Mo в реакторе образует сульфид Mo, который при регенерации только частично превращается в SO_2, выносимый из регенератора с дымовыми газами. Остальная часть сульфида Mo образует сульфаты, которые не удаляются при последующей регенерации. Накопление S-соединений дезактивирует К. Предлагается способ уменьшения содержания S-соединений в К путем: восстановления сульфатов, образовавшихся при регенерации, в SO_2 и повторного окисления для увеличения кол-ва сульфидов, переходящих в SO_2. Из плотной фазы псевдоожиженного слоя реактора К поступает в плотную псевдоожиженную фазу регенератора, в которой он приходит в контакт с восходящим потоком кислородсодержащего газа, после чего К

поступает во 2-ю зону, где обрабатывается водородосодержащим газом. В 3-й зоне вновь происходит контакт К с кислородсодержащим газом, после чего К возвращается в реактор. Приводится 3 варианта конструкции 3-зонного регенератора. С. Розеноер

37562 П. Гидроформинг в псевдоожиженном слое в реакторе с обратным градиентом. Хеммингер (Inverse gradient fluid hydroforming reactor. Hemminger Charles E.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2749286, 5.06.56

Усовершенствование процесса гидроформинга лигроинов, содержащих циклогексаны и алкилциклопентаны. Реактор (Р) разделен горизонтальной перегородкой на верхнюю (ВЗ) и нижнюю (НЗ) зоны, конструкция перегородки обеспечивает переход паров дисперсного катализатора (К) из НЗ в ВЗ, но препятствует обратному потоку из ВЗ в НЗ. Пары сырья и К подаются в НЗ Р. Перегретый газ, содержащий H_2, отдает в ВЗ часть тепла р-ции, проходя через теплопередающую поверхность, после чего перегревается вновь и поступает на смешение с псевдоожиженной фазой в НЗ Р. Пары продуктов р-ции, отделенные от К, выходят сверху Р. Из НЗ К выводится в стриппинг, в котором удаляются окклюдированные углеводороды, после чего К регенерируется кислородсодержащим газом и возвращается в нижнюю часть Р. Т-ра, давление и время контакта в Р обеспечивают требуемую конверсию. Т-ра газа, входящего в ВЗ и НЗ Р, $\sim$ 704°. Кол-во газа 350 *м³/м³* жидкого сырья. Т-ра в ВЗ выше т-ры НЗ на 14—28°. К — окись металла VI группы периодической системы на термостойком алюминиевом носителе. Весовое отношение К : сырье = 1 : 3. Увеличение выхода целевого продукта достигается созданием различных тепловых условий для процессов изомеризации (в НЗ) и дегидрирования (в ВЗ Р). С. Розеноер

37563 П. Реактивация катализаторов гидроформинга сухим воздухом. Киршенбаум (Reactivation of hydroforming catalysts using dry air. Kirshenbaum Isidor) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2749287, 5.06.56

Способ восстановления активности катализаторов (К), содержащих окислы металлов VI группы периодической системы, применяемых при реформинге лигроинов. В реакционной зоне при контакте сырья с К в условиях, обеспечивающих нужную степень конверсии, кокс, отлагающийся на К, удаляется в регенерационной зоне при контакте К с O_2-содержащим газом. Наблюдается падение активности К, не восстанавливаемое при непрерывной кислородной регенерации. Способ реактивации К, в частности окиси хрома на окиси алюминия: 1) регенерированный К, не содержащий кокса, обрабатывается O_2-содержащим газом (с содержанием 1—5 об. % воды); 2) следует обработка К сухим O_2-содержащим газом; 3) частичное восстановление К газом, содержащим H_2; 4) продувка К сухим газом (легкие углеводороды, водород, дымовые газы, азот) для удаления воды, образовавшейся при восстановлении, после чего К возвращается в реактор. Миним. кол-во воды, которое может быть удалено из К с сохранением его активности, определяется ур-нием: $S = 0{,}0206\ W'C\ (1-0{,}00263\ F)$, где S *г-мол/час*; W' — кол-во К входившего в реактор *кг/час*; C — содержание Cr_2O_3 в К %; F — сырье, поступающее в реактор, *г·мол/час*. Т-ра реактивации К 621—704°. Приводится схема р-ции, регенерации и реактивации пылевидного К в псевдоожиженном слое. Пример: Установка с псевдоожиженным слоем работает на легком лигроине (мол. в. 84), который подается в кол-ве 840 *г/час*. Весовое отношение К : сырье = 5 : 1. Состав К (в %): Al_2O_3 71; SiO_2 4,5; Cr_2O_3 22; K_2O 1,8; Ce_2O_3 0,7. Вышеприведенной ф-лой определено кол-во воды, которое должно быть удалено из К, для поддержания требуемой активности К, равное 33,2 *г/час*. Экспериментально показано, что для удаления этого кол-ва воды требуется восстановление и продувка К в течение 2—3 час., для чего на установке смонтированы соответствующие аппараты, содержащие 9,7 *кг* К. С. Розеноер

37564 П. Катализаторы для полимеризации олефинов (Polymerization of olefins) [Standard Oil Development Co]. Англ. пат. 727944, 13.04.55; 722262, 19.01.55; 734264, 27.07.55

Пат. 727944. При полимеризации олефинов (в жидкие топлива) в качестве катализаторов (К) использованы соединения: $H_3PO_4 \cdot BF_3$, $HPO_3 \cdot BF_3$, $H_2P_2O_7 \cdot BF_3$ и $H_4P_2O_7 \cdot 2BF_3$. Активность К меняется при прибавлении свободных к-т Р. Избыток BF_3 в К способствует сохранению его активности. К может содержать Cu, Fe, Ni, U, Zn, Co, Mn, Ag, Cd и Cr-соли к-т Р, а также окислы или сульфаты Ti, Zr, Th или V. Добавление B_2O_3 повышает срок жизни К. К можно применять в жидком виде или нанесенным на носители: кварц, пемзу, медную стружку, на активированный С, силикагель, кизельгур, фуллерову землю или бентонит. Пат. 734264. Предлагается применять BF_3, сорбированный на $SiO_2—Al_2O_3$, MgO, ZrO_2, TiO_2 и $SiO_2—Al_2O_3—MgO$. Содержание BF_3 может колебаться от 5 до 40 вес. %. Приводится пример полимеризации C_4 на $SiO_2—Al_2O_3$, высушенном (3 дня) при 200°, содержащем 20% BF_3 (англ. пат. 536813). Пат. 722262. Предлагается применять фосфорную к-ту, нанесенную на смесь тонкоизмельченных неуглеводородного носителя и абсорбента разбавителя К. В качестве носителя можно употреблять силикагель, кизельгур, алюмосиликаты, а в качестве разбавителя — силикагель, боксит, активированную окись алюминия, уголь обычный и активированный. После нанесения фосфорной к-ты К сушится и нагревается при 204—260°. К может содержать 50—90 вес. % смеси фосфорной к-ты и носителя; он размельчается до размера частиц 0,074—0,833 *мм*. Приведено 5 примеров применения различных К. М. Энглин

37565 П. Конверсия углеводородов. Хепп (Conversion of hydrocarbons. Hepp Narold J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат США 2750420, 12.06.56

Предложен непрерывный способ пиролиза газообразных парафинов (C_2H_6) в C_2H_2 или C_2H_4 в печи, имеющей две цилиндрич. зоны: зону горения (ЗГ) с диаметром большим, чем длина, и примыкающую к ней коаксиально зону пиролиза (ЗП) меньшего диаметра, чем ЗГ. В ЗГ по ее оси вводится с одинаковой линейной скоростью 150—460 *м* в 1 сек. поток предварительно нагретых углеводородов (У) и поток пара кольцеобразно вокруг потока У, так чтобы толщина парового кольца составляла 12,5—125 *мм*; отношение кол-ва вводимого пара к У составляет от 0,25 : 1 до 1 : 1. Предварительно нагретый до т-ры $\leqslant$ 540° O_2-содержащий газ и природный газ, нагретый до т-ры $\leqslant$ 650°, вводятся в ЗГ тангенциально к боковым стенкам и образуют стабильное вихреобразное пламя. Кол-во O_2 в смеси должно составлять 70—90% от стехиометрич. кол-ва, потребного для полного сжигания природного газа. Осевой поток У и пара при прохождении через ЗГ не смешивается с дымовыми газами, смешание этих потоков происходит в ЗП, где поддерживается давление в пределах 0,07—3,4 *ата* и т-ра от 800 до 1650° благодаря быстрому смешению горячих продуктов горения с У и паром; время пребывания газов в ЗП = 0,005—1 сек. Предварительный нагрев O_2-содержащего газа и У происходит в теплообменнике с движущимся гранулированным теплоносителем (Т) с использованием тепла газов, выходящих из ЗП, поступающих в самую верхнюю зону и отдающих тепло Т. Далее Т проходит в среднюю зону, где отдает тепло O_2-содержащему газу; из средней зоны Т проходит в нижнюю зону, где нагревается У. Охлажд. в теплообменнике продукты

пиролиза направляются на разделительную установку для выделения целевых продуктов процесса. При пиролизе C_2H_6 в C_2H_4 в ЗП поддерживается т-ра 650—1090° и давление от 0,07 до 6,8 *ата*. Время пребывания газов в ЗП регулируется так, чтобы оно отвечало ур-нию: t-$(2{,}303/k)$ log $[100/(100—AE)]$, где t — время пребывания в сек, k — константа скорости р-ции в указанном температурном интервале, E — равновесная степень диссоциации C_2H_6 при данной т-ре, A — коэф. равный 0,8—0,95. Если целевым продуктом процесса является C_2H_2, то т-ра в ЗП должна быть > 1090°. Пример. 2970 *кг/час* свежего и 1500 *кг/час* рециркулирующего предварительно нагретого до 650° C_2H_6 вводится осевым потоком в ЗГ. Пар, нагретый до 650° в кол-ве 2350 *кг/час*, поступает через ввод, концентрич. по отношению к вводу C_2H_6. Природный газ вводится тангенциальным потоком в ЗГ в кол-ве 265 *м³/час*; воздух, нагретый до 650°, вводится в ЗГ в кол-ве 5280 *м³/час*. В ЗП развивается т-ра 980° и время пребывания газов составляет 0,05 сек. В итоге получается 11 300 *м³/час* газа, имеющего состав (в об. %): N_2 36,9; CO 2,8; CO_2 2,8; H_2O 9,5; H_2 17,3; CH_4 2,0; C_2H_2 0,2; C_2H_4 17; C_2H_6 11,1; C_{3+} 0,4. Дана схема процесса. В. Кельцев

37566 П. Получение растворителя — нефтяной фракции специального назначения путем очистки металлическим натрием. Аннабл, Лукас, Хейнс (Production of special solvent petroleum naphthas by refining with sodium. Annable Weldon G., Lucas Kenneth, Haines Robert M.) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2770579, 13.11.56

Способ получения спец. р-рителя из прямогонных нефтяных фракций, содержащих ⩽ 0,025 вес. % общей S, путем контактирования последних со щел. металлом: Na, Li или K при т-ре 205—260° (230°) и давл. ~1,3 *атм*; пары нефтяных фракций пропускают через металл с об. скоростью 0,2—3,0 (1,0). При содержании Sb сырье > 0,025% производят предварительную гидроочистку с различными катализаторами (напр. смесью окислов Co или Cr и Mo на Al_2O_3) при т-ре 260—425° и давл. 1,3—3,5 *атм*. В некоторых случаях подвергают сырье предварительному реформингу над $CoMoO_4$ или $CuMoO_4$ при 440—455° и ароматизации Pt-катализатором при 425—440°. Е. Покровская

37567 П. Метод обработки остаточных нефтяных продуктов. Браун (Method for processing black oil. Brown Harold). Пат. США 2768128, 23.10.56

Для выделения легких углеводородов из остаточных нефтепродуктов последние непрерывно и одновременно с катализатором (напр., окись Fe) поступают в камеру (К), где при атмосферном давлении поддерживается т-ра ниже т-ры испарения наиболее легких углеводородных компонентов и при перемешивании достигается равномерное распределение тепла. Нагретый продукт (П) непрерывно удаляют при атм. давлении из К и фильтруют. Отфильтрованный П испаряют под давлением и пары направляют в крекинг-печь для удаления осадков; в печи пары дополнительно нагреваются и направляются во вторую К, в которой т-ра выше т-ры испарения самых тяжелых жидких компонентов, содержащихся в П. Из второй К горячие пары поступают в колонну для фракционирования, где происходит их разделение по уд. весу. Усовершенствование состоит в непрерывном автоматич. удалении под давлением осадков из крекинг-печи. Дана схема процесса. Г. Марголина

37568 П. Стабилизация хлорированных углеводородов. Старкс (Stabilization of chlorinated hydrocarbons. Starks Fred W.) [E. J. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2742509, 17.04.56

Три- и тетрахлорэтилены и тетрахлорэтан, применяемые в качестве обезжиривающих агентов при снятии смазки с металлич. поверхностей, стабилизующихся против разложения под действием металлов и металлич. солей введением от 0,5 до 5 вес. % циклич. сульфона, в котором S связана с насыщ. или ненасыщ. 2-валентных алифатич. углеводородным радикалом с 4—6 (лучше с 4) атомами C в молекуле, в частности циклич. бутадиенсульфона. Действие такой обработки видно из следующего примера: 50 *мл* свежеперегнанного трихлорэтилена кипятили в присутствии 0,5 *г* безводн. $AlCl_3$ и 2,0 *г* стружки Al. После кипячения 1 мин. р-ритель потемнел и на стенках сосуда появились смолистые отложения. При нагревании трихлорэтилена с добавкой 1,8 *г* циклич. бутадиенсульфона в тех же условиях в течение 3,5 час. не произошло ни потемнения, ни выпадения осадка. Э. Левина

37569 П. Щелочная очистка нефтяных продуктов. Портер, Маркс (Method of conducting alkaline treatment of petroleum products. Porter Charles A., Marks Madison E.) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2753292, 3.07.56

Непрерывный, исключающий регенерацию, процесс очистки бензиновых дистиллятов от H_2S, R-SH и других слабокислых соединений. В низ контактной колонны, заполненной водн. р-ром едкой щелочи, с содержанием NaOH от 0,3 до 30 вес %, подается очищаемое сырье, проходящее колонну восходящим потоком. Спуск отработанного щел. р-ра снизу колонны производится автоматически прибором, поддерживающим конц-ию pH в отработанном р-ре ~ 9. Подача свежего щел. р-ра в верхнюю часть колонны регулируется автоматически регулятором уровня раздела фаз щелочи и дистиллята в верху колонны. Для улучшения контакта между щелочью и дистиллятом контактная часть колонны заполнена насадкой. С. Розеноер

37570 П. Очистка дистиллята перед экстракцией SO_2. Мак-Найт (Treatment of oil before extraction with sulfur dioxide. McKnight Charles B.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2753294, 3.07.56

Способ очистки газойля (I) каталитич. крекинга с началом кипения 177—210° и концом кипения ~ 400° до экстракции (Э) жидким SO_2 непредельных и ароматич. углеводородов для уменьшения отложений, образующихся при Э. I перколируют через катионообменную смолу кислотного характера (Амберлит IR-120) при т-ре 38—204° и давлении, обеспечивающем жидкую фазу, при скорости подачи от 0,5 до 10 объемов дистиллята на объем смолы в час. Затем I контактируют с жидким SO_2 в условиях, обеспечивающих Э углеводородов, растворимых в SO_2. Рафинат отделяют от экстракта; р-ритель отгоняют от экстракта и рафината при нагреве, минуя образование отложений, загрязняющих поверхность нагрева. При Э жидким SO_2 для получения из I фракции, богатой ненасыщ. и ароматич. углеводородами, т-ра предварительной очистки катионитом 52—93°, v = 1,0—4,0 объем на 1 объем катализатора в 1 час. Пример. При обработке I жидким SO_2 образовалось смолистого осадка 10 *мг* на 100 *мл* газойля. Предварительная перколяция I через Амберлит IR = 120 при 66°, атмосферном давлении и скорости 1,0—1,5 объем на 1 объем катализатора в 1 час после прохождения 16 объемов I снизила кол-во смолистого осадка Э до 1,5 *мг* на 100 *мл*.

С. Розеноер

37571 П. Непрерывная кислотная очистка нефтяных продуктов. Мак-Афи, Смит (Continuous acid treatment of petroleum oils. McAfee Jerry, Smith Albert G.) [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2753293, 3.07.56

Процесс непрерывной очистки нефтяных масел (НМ) с вязкостью 5,8 *сст* и выше при 38°, образующих эмульсию при нейтр-ции щелочью и водн. промывке.

Поток исходного сырья смешивается с H_2SO_4, и образующийся кислый гудрон сепарируется. К очищ. НМ добавляется мылообразующая органич. к-та, растворимая в НМ (нефтяные к-ты, олеиновая к-та, древесная смола, канифольное масло) в кол-ве 1,4—14,2 *кг* на 1 *м*³ масла. Далее НМ нейтрализуется при 38° водн. р-ром щелочи, щелочность которого эквивалентна р-ру каустич. соды 12° Bé (8% NaOH). Отношение объемов щелоч: НМ = 1 : 1—5 : 1. Частично отработанный щел. р-р отделяется от нейтрализованного НМ пир отстое при 66° и разделяется на 2 порции. 1-я порция смешивается с укрепленным щел. р-ром, конц-ия которого $>$12° Bé. Щелочность смеси должна быть $\geqslant$ 12° Bé. Эта смесь возвращается на нейтр-цию НМ. 2-я порция смешивается со свежим конц. щел. р-ром, отстаивается в течение 24 час. для отделения солей, растворенных в отработанной щелочи. После отстоя 2-я порция смешивается с 1-й (см. выше). Нейтрализованное НМ промывается введением конденсирующегося водяного пара в поток НМ. НМ при отстое отделяется от водн. конденсата, содержащего растворенные неорганич. в-ва. Операция подачи водяного пара, конденсации его отстоя и разделения повторяется, после чего НМ подвергается осушке. Суммарное время контакта НМ и водн. конденсата (до сепарации) — от нескольких секунд до 3 мин. Кол-во пара $\geqslant$ 285 *кг* на 1 *м*³ НМ. При вязкости НМ от 5,8 до 32 *сст* (при 38°) кол-во серной к-ты $\geqslant$ 71 *кг* на 1 *м*³ НМ. С. Розеноер

37572 П. Способ обработки масел растворителями. Халком (Verfahren zum Aufarbeiten von Ölen mit Lösungsmitteln. Halcomb Howard) [Texaco Development Corp.]. Пат. ФРГ 957329, 31.01.57

Патентуется способ обработки масел фурфуролом (Ф). В экстракционной зоне происходит разделение на экстракт и рафинат, содержащие Ф и воду. Обе фазы раздельно подвергаются разгонке (фаза Ф с рефлюксом) в зоне фракционировки, в нижней части которой поддерживают т-ру 288°. Объединенные дистилляты отстаиваются в камере, в которой поддерживают содержание воды ~3%. Дистилляты разделяются на 3 слоя: в основном масляный, водный и фурфурольный, содержащий ~ 3% воды, который можно вновь пустить на экстрагирование. Вместо Ф можно применять другие жидкие органич. р-рители, смешивающиеся с водой в известном отношении, напр. другие соединения группы фурана, альдегиды (бензальдегид), кетоны и т. п. Е. Покровская

37573 П. Повышение устойчивости смазочных масел против старения. Паддингтон, Сирианни (Reducing deterioration in lubricating oils. Puddington I. E., Sirianni A. F.). Австрал. пат. 166379, 12.01.56

Метод обработки углеводородного смазочного масла с целью уменьшения склонности его к окислительному старению заключается в пропускании масла через очистную зону, содержащую сильно щел. металл, удерживаемый в указанной зоне против уноса маслом. Предлагается также масляный фильтр. Р. Липштейн

37574 П. Способ и аппарат для непрерывной перколяции жидких углеводородов. Пеник, Бодкин (Method and apparatus for continuous percolation of liquid hydrocarbons. Penick Joe E., Bodkin Ernest A.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2749290, 5.06.56

Способ непрерывного противоточного контактирования восходящего потока жидких углеводородов с нисходящим потоком частиц твердого адсорбента (I) для очистки жидких углеводородов, в частности для обесцвечивания и очистки масел с низким содержанием асфальта. Конструкция аппарата (А) обеспечивает равномерное движение I и жидкости и их равномерное распределение по поперечному сечению А промышленных размеров, эффективную сепарацию очищ. сырья от I и отработанного I от свежего сырья. Размеры частиц I, сформованного в виде таблеток, бус, шариков, 4—100 меш, предпочтительно 15—30 меш. Очищен. продукт выводится сверху А через сборный желоб. Свежий I поступает в А из внешнего бункера по одной или нескольким переточным вертикальным трубам (ПТ) (диам. > 80 *мм*), опущенным ниже уровня очищ. продукта на 450—900 *мм*. Расстояние между нижним обрезом ПТ и уровнем I 450—900 *мм*. Приведена ф-ла для расчета свободного истечения из ПТ, нижний конец которых заполнен жидкостью. Свежее сырье заполняет нижнюю часть А и поступает в среднюю часть через распределительное устройство. Приведено ур-ние, определяющее максим. скорость масла, контактирующего с I. Отработанный I через сборное устройство, расположенное выше распределителя сырья, выводится снизу А. С. Розеноер

37575 П. Способ обработки отбеливающих земель, содержащих минеральное масло. Кезе (Verfahren zur Behandlung mineralölhaltiger Bleicherden. Kehse Wolfgang) [Pintsch Öl G. m. b. H.). Пат. ФРГ 942654, 3.05.56

Предложен способ обработки отбеливающей земли (I), содержащей минер. масло, при т-ре ниже 100° и атмосферном давлении посредством аммиачной воды (II), содержащей следы органич. азотсодержащих в-в, напр. роданистые или цианистые соединения. Применять можно водн. иловую суспензию (III), аммиачную или подсмольную воды. I можно перемешивать с III до образования гомог. среды, при разбавлении которой холодной или теплой водой происходит разделение на масло, воду и обезмасленную I. Муть I после отделения и сушки может найти дальнейшее применение. В описываемом примере к I после фильтр-пресса добавляют II в соответствии 1 : 5—8 и нагревают до 80°, в результате чего на поверхности воды появляется масло. М. Энглин

37576 П. Выделение 1,2,4,5-тетраметилбензола из углеводородной фракции. Хеттингер, Титер (Recovery of 1,2,4,5-tetramethylbenzene from a hydrocarbon fraction. Hettinger William P., Jr, Teter John W.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2761858, 4.09.56

Для выделения 1,2,4,5-тетраметилбензола (I) из углеводородной фракции с пределами кипения 190—200° (нефтяная фракция, продукт гидроформинга) ее обрабатывают р-ром тиомочевины в метаноле и образовавшийся твердый комплекс разлагают водой для выделения чистого I. Г. Морголина

37577 П. Процесс разделения углеводородов C_4 и растворитель для этого процесса. Фетчин (Process for separation of C_4 hydrocarbons and solvent therefor. Fetchin John) [Phillips Petroleum Co].. Пат. США 2750435, 12.06.56

Предложен процесс произ-ва олефинов и бутадиена (I) (в две стадии) из *н*-бутана (II). 1. Каталитич. дегидрирование II в бутены; ректификация углеводородов C_4, полученных при дегидрировании, с получением головного погона бутена-1 (III) и остатка — смеси II и бутена-2 (IV); разделение II и IV экстрактивной дистилляцией, с применением селективного р-рителя (СР), растворяющего IV, с последующей отпаркой IV от СР. Выделенный II возвращается на дегидрирование. 2. Смесь полученных III и IV поступает на каталитич. дегидрирование в I. Далее из продуктов р-ции выделяют углеводороды C_4 и выше; разделяют C_4 от высших углеводородов ректификацией. Фракцию C_4 подвергают экстрактивной дистилляции с СР, растворяющего I и IV с последующей отпаркой I и IV от СР; отделяют I от IV ректификацией. Головной погон экстрактивной дистилляции — фракции, содержащие

III, *изо*-C_4H_{10} и II. СР для экстрактивной дистилляции состоит из фурфурола, углеводородов C_5—C_{10} (образующихся при дегидрировании II и *н*-бутенов, состоящих в основном из димера I) и антипенной добавки, повышающей эффективность экстрактивной дистилляции жидкого полидиметилсилоксана с вязкостью $\geqslant$40 *сст* при 25°. Кол-во силоксана в СР от 1 до 20 ч. на 1 млн. Содержание углеводородов C_5—C_{10} от 1 до 60 вес. %, предпочтительно 10—30 вес. %. При применении СР с содержанием углеводоров C_5—C_{10} не свыше 3 вес. %, избыточное кол-во углеводородов в циркулирующем СР удаляется путем периодич. промывки его промывочным агентом, напр. II. С. Розеноер

37578 П. Непрерывный способ выделения парафина из минеральных масел путем образования аддукта. Хоппе, Франц (Nerfahren zur kontinuierlichen Abtrennung von Paraffinen aus Kohlenwasserstoffölen durch Adduktbi'dung. Hoppe Alfred, Franz Hermann) [Edeleanu G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 957328, 31.01.57

В непрерывном процессе выделение парафина из минер. масел с образованием аддукта (А) при многоступенчатой обработке оставшаяся в А не вошедшая в р-цию мочевина или тиомочевина непрерывно контактируется с новыми порциями обрабатываемого продукта; разделение производится центрифугированием с последующей промывкой А и разложением его. В то же время неполностью обеспарафиненный продукт, из которого выделен А, обрабатывается мочевиной или тиомочевиной в кол-вах, рассчитываемых на свежий продукт, причем образующийся А отделяется декантацией или фильтрованием. Т-ра в различных стадиях процесса варьируется и понижается перед стадией выделения. А. Приведена схема установки.

Е. Покровская

37579 П. Порошкообразный парафин. Кирас (Free-flowing powdered waxes. Kieras Joseph A.) [The Atlantic Refining Co.]. Пат. США 2777776, 15.01.57

Легкоподвижная порошкообразная композиция, представляющая собой физ. смесь порошкообразного парафина (нефтяного кристаллич. с т. пл. >65° или микрокристаллич. с. т. пл. >80°) и 0,25—2,0% (0,5—1,0%) пылевидного трикальцийортофосфата, распределенного на поверхности частиц парафина. Г. Марголина

37580 П. Асфальтовые композиции. Крус, Калиновский, Мак-Ларен (Asphalt compositions. Crews Lowell T., Kalinowski Mathew L., MacLaren Frederick H.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2759840, 21.08.56

Предложена композиция для покрытия мостовых, которая в основном состоит из битума с добавлением 0,25—5% водорастворимого продукта р-ции, не содержащего амидных групп и полученного взаимодействием алифатич. алкиленполиамина с 2—6 атомами С в алкиленовой группе и полимеризованной ненасыщ. жирной к-ты растительного масла с мол. в 400—2000 (в частности, содержащей в основном дилинолевую к-ту с примесью трилинолевой к-ты, мол. в. 560—840) при т-ре 90—130°. Алифатич. полиамин может быть алкиленполиамином, содержащим $\geqslant$ 2 атомов N первичного амина, и иметь ф-лу $RNH(CH_2)_3NH$, где R — алифатич. группа, содержащая 10—18 атомов С.

М. Пасманик.

37581 П. Улучшение свойств битума и битуминозных продуктов (Procédé pour améliorer les propriétés de l'asphalte et des produits bitumineux similaires) [Aktiebolaget Nynäs-Petroleum]. Франц. пат. 1125725, 6.11.56

Улучшение свойств битума (твердость, эластичность, сопротивление термич. воздействию) и подобных битуминозных продуктов достигается добавкой наполнителя (SiO_2 или Al_2O_3) при нагревании битума выше т-ры его размягчения и хорошем перемешивании. Средний размер частиц наполнителя должен быть между 0,002 и 0,1 μ, предпочтительно 0,005—0,05 μ Кол-во наполнителя может быть изменено от 1 до 25 об. %. Битум может быть предварительно разжижен подходящим р-рителем, напр. р-рителем для лаков, а затем размешан с наполнителем, после чего р-ритель отгоняют. А. Кузьмина

37582 П. Нефтяные пеки и процесс их получения. Наш (Pitches from petroleum and process for producing same. Nash Martin E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2768119, 23.10.56

Для получения пека (П) с т. размягч. 85—165° подвергают крекингу (К) при 480—565°, под давл. 0,7—70 *ат* в течение 30—300 сек. экстракт (Э), выделенный при обработке SO_2 ароматич. газойля. Э может быть затем смешан с ароматикой, полученной из сланцевого масла, при гидрировании угля и при произ-ве пиридинов. Выделяют полученное после К тяжелое жидкое топливо (ТЖТ) (иногда его смешивают с ТЖТ, полученным при термич. К отбензиненной нефти или остатка от вакуумной перегонки нефти) и перегоняют под давлением 1 *мм* рт. ст. при 230—345°, в остатке получают П с растворимостью в *н*-пентане $\leqslant$37,5%. ТЖТ, полученное из отбензиненной нефти, иногда перегоняют в вакууме перед смешением с ТЖТ, полученным при К упомянутого Э. Неокисленный П, подобный П каменноугольной смолы, полученный только из нефтяных продуктов, имеет т. размягч. 85—165°, уд. в. ~ 1,11 и растворимость в *н*-пентане 5,5—29%, пенетрацию 0 при 45° и 65° (5 сек. с 100 *г* станд. иглой). Дана схема процесса. Г. Марголина

37583 П. Сжижение природного газа. Моррисон (Liquéfaction de gaz naturel. Morrison Willard Langdon). Франц. пат. 1121738, 24.08.56

Для сжижения природного газа (Г) последний из скважины под давлением, существующим в обсадной трубе, поступает в турбину, где расширяется, охлаждается и частично сжижается. Затем он переходит в сепаратор для рекуперации жидкого Г, в теплообменник, в котором холодный Г охлаждает необработанный Г, поступающий в турбину и далее в компрессор, предназначенный для повышения давления Г до давления, с которым поступал неочищ. Г. Затем в смесителе Г смешивается с неочищ. Г, подаваемым в таком кол-ве, чтобы компенсировать вывод сжиженного Г из цикла. Спец. аппарат независимо от т-ры циркулирующего Г обеспечивает дополнительное охлаждение Г перед поступлением в турбину. Энергия, полученная в рабочей зоне и в результате сгорания части Г, используется для компримирования отделенного Г, а также охлаждения и циркуляции его. М. Пасманик

37584 П. Производство ацетилена. Вильямс, Джанс (Manufacture of acetylene. Williams Virgil C., Jahnes Henry J.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2768223, 23.10.56

Способ произ-ва ацетилена путем пропускания углеводородсодержащего газа (природного газа или CH_4) через зону нагревания, причем газ входит в контакт с ванной, содержащей расплавленное Fe. Т-ра ванны и скорость газа регулируются таким образом, чтобы газ находился при т-ре 1650—1930° в течение 0,005—0,1 сек.; затем в зоне охлаждения его быстро охлаждают струей воды или водяным туманом до т-ры <95°. При этом образуется C_2H_2. Часть расплавленного Fe из ванны непрерывно удаляют, заменяя его свежим.

М. Пасманик

37585 П. Производство ацетилена. Билс (Acetylene process. Bills John L.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2739994, 27.03.56

Предложен непрерывный способ произ-ва C_2H_2 путем термич. крекинга углеводородных газов. Исходный газ, нагретый до 370—760°, смешивается с потоком

инертного гранулированного теплоносителя (Т), напр. кокса с помолом 10—40 меш, нагретого >1090°. Смесь в псевдоожиженном состоянии с конц-ией Т < 162 *кг/нм*^{3} газа проходит сверху вниз через реактор, не имеющий внешнего обогрева, со скоростью 8,6—122 *м/сек* и относительной линейной скоростью частиц Т и газа >6,1 *м/сек*. При этом газ нагревается до 980—1650°. Время контакта при реакционной т-ре 0,005—0,1 сек. Газы р-ции отделяются от Т в сепараторе и быстро охлаждаются до т-ры <760°. Из продуктов р-ции выделяется C_2H_2. Из сепаратора Т поступает в газолифт, куда подаются горячие дымовые газы, нагревающие Т при подъеме в стволе газлифта. В верхнем сепараторе дымовые газы отделяются от Т, поступающего в реактор. При получении низших ненасыщ. углеводородов время контакта варьирует от 0,001 до 3,0 сек. Преимуществом данного способа является низкое коксообразование. Пример. Метан, нагретый до 650°, проходит в кол-ве 300 *м*^{3}*/час* реактор из трубы диам. 100 *мм*. Частицы кокса размером 0,74 *мм* при 1650° поступают в реактор в кол-ве 56,7 *кг/нм*^{3} CH_4. Начальная скорость коксо-газовой смеси в реакторе 38 *м/сек*. После разделения кокса и газа т-ра газа снижается подачей водяного пара. Высота реакционной зоны 1,5 *м*, время контакта при 1090—1370° ~ 0,01 сек. Продукты р-ции (за один проход) содержат 8,3 об. % C_2H_2. Частицы кокса поступают в камеру газлифта с т-рой 1204°. Транспортирующим агентом служат дымовые газы под давл. 0,07 *ати*, в кол-ве 0,12 *нм*^{3}*/кг* кокса. В газлифте кокс нагревается до 1650°. С. Розеноер

37586 П. Процесс производства ацетилена путем пиролиза соответствующего углеводорода. Хаш (Process of producing acetylene by pyrolytic reaction from a suitable hydrocarbon. Hašche Rudolph Leonard) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2751424, 19.06.56

Патентуется циклич. процесс термич. конверсии газа, содержащего газообразный в нормальных условиях углеводород (У) [напр., C_3H_8 (I)], который может быть подвергнут пиролизу для получения крекинг-газа (КГ), содержащего существенное кол-во C_2H_2 (II). Исходный газ (ИГ) может быть разбавлен паром и иметь, напр., состав: 1 объем. ч. I и 4 объемн. ч. пара. Процесс заключается в чередовании крекинга и нагрева, проводимых в аппарате, имеющем 1-ю и 2-ю регенеративные зоны (РЗ), пронизанные каналами. РЗ сообщаются через камеру (К), соединяющую их смежные концы. Каналы РЗ имеют свободный прямой проход. С целью усовершенствования комбинации крекинга и нагрева ИГ, практически не содержащий мол. O_2, на стадии крекинга пропускается через каналы 1-й РЗ от конца, не связанного с К, к концу, связанному с К. Т-ра конца, связанного с К, выше, а т-ра конца, не связанного с К, ниже т-ры образования II из У. ИГ выдерживается при т-ре р-ции, напр. ⩽0,03 сек. Горячий газ немедленно выводится из каналов 1-й РЗ через К в каналы 2-й РЗ. Т-ра конца 2-й РЗ, не связанного с К, < 260°, т-ра конца 2-й РЗ, связанного с К, значительно выше средней т-ры 2-й РЗ. Относительно холодный КГ выходит из конца 2-й РЗ, имеющего низкую т-ру. На стадии разогрева 2-я РЗ охлаждается, а 1-я РЗ нагревается. Горючая смесь (С) проходит от более холодного конца 2-й РЗ по каналам к концу, связанному с К. Благодаря этому 2-я РЗ охлаждается, а С нагревается выше точки воспламенения и загорается. Образовавшиеся продукты сгорания проходят непосредственно через К и через каналы 1-й РЗ. В конце стадии разогрева прекращается подача горючего компонента С и продолжается подача другой составной части горючей С, благодаря чему восстанавливаются температурные условия начала стадии крекинга. Указывается, что из смеси I и пара (1 объемн. ч. : 4 объемн. ч.) получается КГ следующего состава (в об.%): CO_2 1,6, II 11,8, C_2H_4 2,2, CH_4 11,6, CO 14,4, H_2 58,5. Приводятся 7 схем и их описание. М. Павловский

37587 П. Устройство для получения ацетилена при неполном сгорании углеводородов с кислородом. Лерер, Альтштедт (Vorrichtung zur Herstellung von Acetylen durch unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff. Lehrer Erwin, Altstaedt Werner) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 965235, 6.06.57

Устройство для получения C_2H_2 при неполном сгорании углеводородов с O_2 состоит из двух концентрич. трубок, для подвода превращаемого газа, расположенных по возможности симметрично по оси направления потока газовой смеси; удлиненной смесительной камеры, заканчивающейся конусом в направлении газового потока; газораспределителя, состоящего из нескольких параллельных каналов, по которым готовая реакционная смесь поступает в реакционное пространство, в котором компоненты взаимодействуют с образованием пламени. Предмет заявки заключается в том, что металлич. стенка смесительной камеры покрывается теплоизолирующим слоем, окруженным неподвижным кожухом; в том месте смесительной камеры, куда попадают смешиваемые газы, имеется цилиндрич. часть, которая может двигаться в спец. цилиндрич. патрубке удлиненной на конус части смесительной камеры; эта цилиндрич. часть может быть подвижно прикреплена к внутренней концентрич. подводящей газ трубке. Предлагаемое усовершенствование устраняет возникающие в системе термич. напряжения. Прилагается схема. Г. Марголина

37588 П. Удаление ацетиленовых соединений из газа. Эрвин (Removal of acetylene components from gas. Irvine Robert L.) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2754930, 17.07.56

Предложен способ удаления ацетиленовых соединений (АС) из газового потока при помощи экстракции их летучим р-рителем (ЛР). Процесс слагается из: 1) контактирования очищаемого газа под давлением с ЛР, при этом образуется фаза р-рителя, обогащенная АС, и отходящий газ, очищ. от АС; 2) снижения давления отходящего газа после контактирования с ЛР, при этом вследствие расширения снижается т-ра газа до такой, при которой происходит сжижение остаточного ЛР в газе; 3) нагрева фазы р-рителя для отгонки из нее газов, обогащенных АС; 4) пропуска выделенного газа, богатого АС, над твердым адсорбентом (ТА) для адсорбции ЛР; 5) пропуска части исходного газа перед вводом его в зону экстракции над ТА для десорбции ЛР с поверхности ТА и возвращении его в цикл; 6) возвращения в зону экстракции ЛР, регенерированного после отгонки АС из фазы р-рителя и сжиженного ЛР после расширения очищ. газа. Снижение давления очищ. газа производится с увеличением объема газа в отношении от 8 : 1 до 4,1. В качестве ЛР может применяться ацетон, диметилформамид и ацетальдегид. При использовании ацетона экстракция проводится при т-ре от —29° до т-ры, не превышающей т-ру кипения ацетона и давл. 4—13,5 *ат*; в качестве ТА при этом применяется активированный уголь. При применении в качестве ЛР диметилформамида в качестве ТА применяется силикагель, а при применении ацетальдегида — алюмогель. Приведены схемы процесса. В. Кельцев

37589 П. Аппаратура для производства ацетилена. Дорси (Apparatus for the production of acetylene. Dorsey William Smith) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2751282, 19.06.56

Предлагается аппаратура для окислительного пиролиза углеводородных паров, отличающаяся развитой системой теплообмена, что дает возможность автотер-

мич. осуществления процесса с нагревом реакционной смеси за счет тепла продуктов р-ции. Продолговатый закрытый аппарат (А) имеет одну или несколько продольных стенок, разделяющих его на секции равного объема. В каждой из секций коаксиально располагается подводящее устройство (ПУ) для газа и воздуха, несколько не доходящее до середины А. ПУ располагаются попеременно с одной и с другой стороны секций. С торцевых сторон А располагаются коллекторы, по которым производится подача реакционной газовой смеси, а также коллекторы, предназначаемые для отвода продуктов р-ции. В средней части А вводится в каждую секцию водород. Последний может подводиться также коаксиально, по центру ПУ. Воздух и углеводородные пары проходят по ПУ, подогреваются за счет тепла отходящих по соседним секциям продуктов р-ции до т-ры, достаточной для того, чтобы при смешении с водородом, подведенным в среднюю часть А, произошло воспламенение и быстрый рост т-ры до 1100—1150°. Проходя по секции дальше, продукты р-ции подогревают проходящую по соседним секциям реакционную смесь, после чего направляются на охлаждение.
Т. Мухина

37590 П. Пиролиз углеводородов (Pyrolyse d'hydrocarbures) [Columbian Carbon Co.]. Франц. пат. 1111181, 23.02.56

Непрерывный процесс пиролиза газообразных углеводородов (У), в том числе для получения сажи, производится пропусканием У при контакте с нагретой огнеупорной поверхностью (П). Часть П нагревается в зоне нагрева до т-ры выше т-ры пиролиза, напр., до 1371°, пламенем горючих газов, проходящем через одинаковые горизонтальные каналы (К), равномерно расположенные среди П, в полую камеру нагрева. Нагревшиеся части П непрерывно передвигаются в зону пиролиза, где через К пропускаются У в полую камеру пиролиза (КП). У при проходе через К охлаждают П, и охлажд. части П непрерывно передвигаются в зону нагрева. Газы из КП направляются на переработку. Газы после отделения сажи могут направляться на нагрев П. Для сожжения отложившейся на П сажи нагревательное пламя делают окислительным. Процесс может вестись в аппарате, представляющем цилиндрич. вертикальную печь, внутри которой во всю высоту коаксильно расположена вращающаяся огнеупорная перегородка (П), имеющая К, причем нижний край П (не имеет К) опирается на дно печи так, что имеется герметичный затвор (напр., при помощи углубления, заполненного порошком SiO_2 или MgO), допускающий вращение П при помощи наружного привода. Непроницаемая перегородка, расположенная в части печи внутри П, вместе с прилегающим сегментом П и участками дна и потолка печи ограничивает КП. Вне П, радиально и против КП, расположена камера приема У, которая отделена перегородками от остальной части кольцевого пространства между П и внешней стенкой печи. Горелки для нагрева П проходят через внешнюю стенку печи вне сегмента камеры приема У. В КП и камере нагрева, расположенной вне КП внутри П, имеется по дымоходу. Размеры печи (*мм*): диам. 910, высота 910, толщина стен 10, диам. К 9,5, расстояние между центрами К 19.
А. Равикович

37591 П. Процесс автоматического регулирования горения газообразных углеводородных смесей (Procédé de réglage automatique de la combustion de mélanges d'hydrocarbures gazeux) [Columbian Carbon Co.]. Франц. пат. 1109932, 3.02.56

Патентуется процесс управления горением газообразных горючих смесей, содержащих кислород и газообразное углеводородное горючее, характеризующийся тем, что состав газа, поступающего в зону горения, поддерживается постоянным. Плотность горючего газа, поступающего в зону горения, непрерывно измеряется перед его смешением с газом, содержащим O_2, и автоматически почти мгновенно меняется подача газообразного горючего, поступающего в зону горения, в случае изменения плотности; таким образом поддерживается постоянная теплотворная способность горючей смеси. Процесс применяется для получения сажи путем разложения жидких углеводородов. Углеводороды, подлежащие разложению, впрыскиваются раздельно в поток газа, продуваемого через пламя, смешиваются с ним, проходят через удлиненную камеру, разлагаются за счет поглощенного из потока тепла и образуют сажу в виде суспензии, выделяемой в дальнейшем из отходящих газов. Горячий поток продутого через пламя газа зажигает смесь горючего газа, содержащего O_2 и углеводородное горючее с колеблющимися средними мол. весами составляющих его углеводородов и теплотворная способность которого поддерживается постоянной с помощью описанного процесса.
Г. Марголина

37592 П. Моторное топливо. Риск (Motor fuel. Risk Thomas H.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2764477, 25.09.56

Моторное топливо для мощных авиационных и автомобильных двухтактных двигателей, состоящее в основном из (об.%): 20—40 амилнитрата, 15—30 тяжелого углеводородного смазочного масла с вязкостью не ниже SAE = 40,2 — 5 глицерина и остальное (до 100%), но $\leqslant 40$ бензина, содержащего $\geqslant 50$ об.% парафиновых углеводородов и имеющего октановое число 40—60.
Г. Марголина

37593 П. Стабилизированные органические композиции, содержащие арилалкилированные алкоксифенолы. Янг, Бейнс (Stabilized organic compositions containing aralkylated alkoxy phenols. Young David W., Banes Fred W.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2730436, 10.01.56

Патентуется композиция, содержащая углеводороды, склонные к окислению, напр. крекинг-бензин, и в качестве антиокислителя 0,0003—5 вес.% арилалкилированного алкоксифенола общей ф-лы (I) в которой

R^2, OH, R^1O — C_6H_2 — $C(R^3)(CH_3)$ — C_6H_4 — R^4

R^1 — алкил с 1—4 атомами С, R^2 и R^4 — атом Н или CH_3, R^3 — атом Н или радикал n-$R^4C_6H_4C(CH_3)R^2$. Пример получения антиокислителя. 1 моль 4-метоксифенола в р-ре гептана алкилируют 1 молем стирола при 50° в течение 2—4 час. в присутствии H_2SO_4. Полученный 2-(α-фенилэтил)-4-метоксифенол имеет т. кип. 145—150°/8 *мм*.
Е. Покровская

37594 П. Улучшение стабильности бензина к окислению за счет образования перекисей. Хиккок, Смит, Хейгл (Treatment of gasoline for improving oxidation stability by forming peroxides in gasoline and then treating with an organic hydroxy carboxylic acid. Hickok John E., Smith John O., Jr, Heigl John J.) [Esso Research and Engng. Co.]. Пат. США 2767123, 16.10.56

Для улучшения стабильности углеводородных моторных бензинов (МБ) последние обрабатывают небольшим кол-вом мелко раздробленного Fe или Cu, либо соединениями Fe и Cu, растворимыми в лигроине, и контактируют затем с O_2-содержащим газом в условиях образования перекисей в МБ, после чего обрабатывают МБ органич. оксикарбоновой к-той, в которой группы OH и COOH находятся у одного атома С. К-та применяется в виде 10—95%-ного водн. р-ра и берется в кол-ве 0,1—10 об.%, считая на объем обрабатываемого МБ (напр., водн. р-р молочной к-ты конц-ии 85% в кол-ве 1—5 об.%).
Г. Марголина

37595 П. Самовоспламеняющееся топливо и метод его применения. Кандит, Пайно (Self-igniting fuel and a method of using same. Condit Paul C., Pino Manuel A.) [California Research Corp.]. Пат. США 2750732, 19.06.56

Метод получения ракетных топлив с миним. периодом задержки самовоспламенения, заключающийся в смешении не менее одного первичного или вторичного ациклич. меркаптана с 1—5 атомами С в молекуле и окисляющего агента, представляющего собой, в основном, конц. или дымящ. HNO_3, которая может также содержать 2—20 вес.% серной, нитрозилсерной к-т или двуокиси азота. Самовоспламеняющееся при добавлении HNO_3 топливо должно состоять на $\geqslant 50\%$ из указанных меркаптанов. Кол-во дымящ. HNO_3, вводимой в камеру сгорания составляет 80—95% от стехиометрич. кол-ва, требуемого для окисления меркаптанов. Предлагаемая топливо-окислительная смесь обеспечивает высокие скорости сгорания и эжекции продуктов сгорания из камеры. И. Рожков

37596 П. Смазочные композиции (Lubricating compositions) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 731772, 15.06.55

Смазочная композиция состоит в основном из смазочного масла (СМ) и небольших кол-в борной, кремневой, поликремневой к-т или смеси их; фосфатидного материала и соли компонента, содержащего 5-членный гетероцикл, в котором имеются С, N, О с остатком органич. к-ты. Фосфатидный материал представляет собой фосфатид или продукт его сульфирования, фосфоризации и (или) галоидирования; к нему относятся летицин, кефалин и фосфатиды, экстрагированные из соевых масел. Из солей указываются соли оксазолина, изоксазолина и их продукты замещения с органич. к-тами такими, как алифатич. карбоновые, оксикислоты, поликарбоновые, ароматич. замещ. алифатич. нафтеновые, сульфокислоты и фосфорсодержащие к-ты. СМ может быть природным: углеводородное; минер. и синтетич. полиолефины, сополимеры алкиленгликолей и алкиленоксидов, органич. эфиры, напр., ди-(2-этилгексил)-себакат, диоктилфталат и триоктилфосфат, политетрагидрофуран и полиалкилсиликон; эти масла могут смешиваться с жирными к-тами, касторовым маслом или олеомаргарином из свиного сала. Композиции могут быть приготовлены растворением фосфатидного материала и его соли в СМ, добавлением р-ра неорганич. к-ты в воде и органич. р-рителя (диоксан), смешением р-ров и нагреванием для удаления воды и р-рителя. Другими ингредиентами композиции могут быть антиокислители, напр. алкилфенолы: 2,4,6-триметилфенол, пентаэтилфенол, 2,4-диметил-6-*трет*-бутилфенол и др., аминофенолы такие, как бензиламинофенолы и амины, напр., дибутилфенилендиамин, дифениламин, N-фенил-α- и β-нафтиламины; ингибиторы коррозии такие, как дикарбоновые к-ты, имеющие $\geqslant$ 16 атомов С, и некоторые органич. компоненты, содержащие кислотные радикалы и $CN-NO_2$ или NO, напр., α-цианстеариновая к-та; противоизносные агенты: сложные эфиры фосфористой к-ты, некоторые фосфаты, тиофосфаты, фосфиты, различные органич. сульфиды и дисульфиды, напр., дифенил, и дибензилмоно-, ди-, и трисульфиды; сульфированные жирные к-ты и эфиры жирных к-т и одноатомных спиртов, напр., сульфированное спермацетовое масло, сульфированные олефины с длинными цепями; сульфированные фосфоризованные жирные масла или к-ты, сложные эфиры фосфористой к-ты, имеющие сульфированные органич. радикалы: фосфористые эфиры сульфированных жирных оксикислот; хлорированные углеводороды: парафиновые, ароматич.; терпены или минер. смазочное масло и некоторые хлорированные эфиры жирных к-т; антипенные присадки, напр., полидиметилсиликоны; производные мочевины или тиомочевины, напр., уретаны, полиизобутилены и полимеризованные ненасыщ. эфиры жирных к-т и одноатомных спиртов. Г. Марголина

37597 П. Смазочные составы. Хершлер (Lubricant compositions. Hirschler Daniel A., Jr) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2777820, 15.01.57

Улучшенный картерный смазочный материал для двигателей внутреннего сгорания с искровым зажиганием состоит в основном из картерного смазочного масла и 3—15 (5) вес.% аценафтена, считая на масло. Пример. К 6,6 *кг* очищ. фенолом минер. масла из нефти смешанного основания с вязкостью 67 *сст* при 37,8°, 8,4 *сст* при 98,9° и индексом вязкости 103 добавляют 0,2 *кг* аценафтена и нагревают до ~ 80° при непрерывном перемешивании до получения однородной смеси. Г. Марголина

37598 П. Стойкие к окислению минеральные масла и метод их получения. Нокс (Oxidation resistant mineral oils and method of preparing same. Knox William T., Jr) [Esso Research and Engng. Co.]. Пат. США 2768129, 23.10.56

Улучшенный смазочный состав, стойкий к окислению, содержит минер. смазочное масло, к которому добавлено 0,1—5 вес.%, считая на масло, антиокислителя, представляющего собой узкую фракцию ароматики (А), полученную следующим образом. Масляный дистиллят (вязкость при 37,8° 60 *сст*, при 98,9—7,4 *сст*, индекс вязкости 83) из нефти парафинового основания с равным объемом *н*-гептана загружался при комнатной т-ре в колонну (диам. ~0,1 *м*, высота ~3,6 *м*) с неподвижным слоем силикагеля (Г) (28—200 меш.). весовое отношение Г : дистиллят = 16 : 1. Дистиллят полностью адсорбировался Г. Десорбция парафиновых углеводородов — рафината (вязкость при 37,8° 34,5 *сст*, при 98,9° 5,9 *сст*, индекс вязкости 118) проводилась промывкой Г 31 объемом *н*-гептана на 1 объем Г, десорбция А последующей промывкой Г 31 объемом бензола. Из последних 30% А, наиболее прочно адсорбируемой Г, отбирают узкую фракцию, составляющую > 10% от общего содержания А и имеющую $n^{20}D$ ~1,53. Полученный рафинат может применяться в качестве минер. масла для смазочного состава. Г. Марголина

37599 П. Присадка к смазочным материалам. Филдс, Скэнли (Lubricants. Fields Ellis K., Scanley Clyde S.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2760933, 28.08.56

Как антикоррозийную присадку применяют диэфир (ДЭ) 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола (I) с общей ф-лой S—C(—S—CRO)=N—N=C—S—CR′O, где R и R′ — одинаковые или разные углеводородные радикалы с 2—30 атомами С, напр. лауроил, стеарил, октил и бутилфенил. ДЭ добавляют в кол-ве 0,02—15% к смазочному материалу, содержащему другую присадку, коррозийную к Ag, а именно: S-содержащее органич. соединение, напр., осерненный терпен (ОТ) (0,001—10%) и (или) S или Р и S-содержащую моющую присадку (0,001—10%), которой может быть нейтрализованный продукт р-ции (НПР) P_2S_5 с углеводородом (напр., полиолефином), содержащим К или щел.-зем. металл (Ва, Са); ОТ и НПР из полиолефина могут содержаться в масле одновременно. Могут применяться ДЭ лауриновой, стеариновой и *п*-*трет*-бутилбензойной к-т. Пример. 87,2 *г* хлористого лауроила, 30 *г* I и 50 *мл* C_6H_6 перемешивали и нагревали с обратным холодильником 14 час. до прекращения выделения H_2S. Реакционную смесь разбавили 300 *мл* C_6H_6, профильтровали через активированную Al_2O_3 и выпарили на водяной бане, получили 104 *г* светло-коричневого твердого лауроил-ДЭ (II). Коррозия Ag-пластинки в течение 24 час. при 149° в масле SAE-30 селективной очистки, содержавшем 3,3% Ва-содержавшего НПР P_2S_5 с

полибутеном, составила 20—25 *мг* при добавке же в масло 0,75% II равна 0. Коррозия Cu-Pb-сплава при испытании в том же масле при 149° снижалась при добавке 0,75% II в ~ 5 раз. А. Равикович

37600 П. **Металлические и сернистые компоненты, добавляемые в смазочные материалы. Муди, Сайферс** (Metal and sulfur containing compounds and lubricants containing them. Moody Leonard E., Cyphers Elmer B.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2744083, 1.05.56

Процесс получения производного алкилфенола (*трет*-октилфенола), содержащего щел.-зем. металл (Ba) и атомы S и 5—20 атомов C в алкильном радикале (Ba-*трет*-октилфенолсульфид (I)), состоит во введении S в упомянутое производное с помощью сульфирующего агента: хлоридов S, элементарной S и P_2S_5. Усовершенствование состоит в обработке I стабилизирующим агентом (СА) из группы меркаптобензтиазола, дифенилгуанидина и смесей их в кол-ве ~ 0,1—20% (1—10%), считая по весу I. Обработка СА производится при 130—315° (150—260°) в течение 3—15 час. Смазочная композиция готовится в основном из минер. смазочного масла и 0,02—20 вес.% (0,1—10%) I; иногда добавляют также небольшое кол-во нефтяного щел.-зем. сульфоната для улучшения моющих свойств композиции. Концентрат готовят из смазочного масла и 25—50 вес.% I. Пример. Обработка металлалкилфенолсульфида стабилизирующим агентом. I был приготовлен путем обработки *трет*-октилфенола SCl_2 с последующей нейтр-цией масляного р-ра $Ba(OH)_2$. Масляный концентрат содержал ~ 40 вес.% I, анализом было определено ~ 9 вес.% Ba и ~ 3,4 вес.% S. Часть масляного концентрата была обработана СА путем смешения с 2,5 вес.% меркаптобензотиозола и 1,25 вес.% дифенилгуанидина и нагревания смеси при 177° в течение 3 час. Приготовленные из дизельного масла композиции с вязкостью 194,8 *сст* при 37,8°, 12 вес.% I, обработанного СА, и 1,8 вес.% нефтяного сульфоната СА показали высокие антикоррозионные свойства.

Г. Марголина

37601 П. **Присадки к смазочным маслам. Холлиди** (Lubricating oil additives. Hollyday William C., Jr) [Esso Research and Engineering Co.] Пат. США 2744071, 1.05.56

Смазочные составы с низкими т-рами застывания состоят в основном из смазочного минер. масла и 0,005—5,0 вес.% растворимого в масле депрессатора-полиамина с мол. в. 500—50 000 (1000—20 000), получаемого при взаимодействии эквивалентных кол-в диамина с общей ф-лой $R—HNCH_2CH_2NH$, где R — алкил, с 8—18 атомами C, и двухосновных к-т или их ангидридов с общей ф-лой $HOOC—(CH_2)_xCOOH$, где $x = 2—8$. При R с 16 атомами C кислым компонентом является себациновая и адипиновая к-ты, при R с 14 атомами C — янтарная, при R с 18 атомами C — себациновая к-та. Пример. В склянку с мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником загружают 250 *мл* *о*-дихлорбензола и 26,6 *г* безводн. $AlCl_3$, и смесь перемешивают до частичного растворения $AlCl_3$. К смеси добавляют порциями по 50 *г* смесь первичных алифатич. аминов, содержащих $C_8—C_{18}$ со средним мол. в. 200; $AlCl_3$ полностью растворяется. Полученный р-р нагревают с обратным холодильником до 170—175°, добавляют по каплям в течение 15 мин. 10,8 *г* этиленимина и кипятят с обратным холодильником 45 мин.; реакционную смесь охлаждают и тщательно промывают 25%-ным р-ром NaOH. Слой *о*-дихлорбензола, содержащий алкилзамещ. этилендиамин, разбавляют 300 *мл* бензола и переводят в склянку с мешалкой, термометром и отделителем для удаления воды от верхнего конденсата. Затем добавляют 6,0 *г* (точно) янтарной, 14,6 *г* адипиновой и 10,0 *г* себациновой к-ты. Смесь осторожно нагревают, к-ты переходят в р-р; нагревают 15 час. с обратным холодильником. В течение этого времени собралось ~ 6 *мл* воды, а часть ее, видимо, терялась с парами бензола. Р-рители удалялись из продукта перегонкой и продувкой N_2. Остаток представляет собой вязкий коричневый парафинистый материал весом 82 *г*. При добавлении присадки в кол-ве 0,02, 0,06, 0,10 и 0,25 вес.% к мидконтинентскому маслу SAE20, имевшего т. заст. —12°; т-ра масла была соответственно —20, —20, —23 и —23°. Присадки такого типа могут снизить т-ру указанного масла и ниже —32°.

Г. Марголина

37602 П. **Присадка к смазочным маслам. Уэйсберг, Джонс** (Additive for lubricants. Weissberg Jesse S., Jones John R.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2734867, 25.07.52

Предлагается новая детергентная и антиокислительная присадка к смазочным маслам, представляющая собой содержащие металл и серу производные органич. соединений фенольного типа (СФТ) следующей общей ф-лы: $R_yR_z'ArOH$, где R — циклоалкенил, содержащий от 4 до 8 атомов C в кольце, связанный алкиленом ($—C_nH_{2n}—$) с числом атомов C от 1 до 10 с ароматич. кольцом Ar, R′ — алкильный заместитель ароматич. кольца, содержащий от 1 до 20 атомов C. Числовые значения *y* и *z* лежат в следующих пределах: $1 \leqslant y \leqslant 3$; $0 \leqslant z \leqslant 2$; $(y + z) \leqslant 4$. Пример СФТ — циклогексенил-этилен-*трет*-октилфенол (I). Взаимодействие СФТ с галоидными соединениями серы (моно- или дихлоридом), кол-во которых может быть от 0,2 до 3 молей на 1 моль СФТ, проводится при т-ре от 10 до 121°. Полученное производное, содержащее серу, переводят в соль обработкой соединением основного характера 2-валентного металла II группы периодической системы (напр., Ba), взятым в кол-ве, необходимом для его нейтр-ции или в большем. Кол-во добавляемой к маслу присадки составляет от 0,01 до 10 вес.% (рекомендуется от 0,1 до 2,0). Присадку можно вводить также в виде концентрата в масле с содержанием от 25 до 75 вес.% присадки. Пример. Через расплавленный *трет*-октилфенол (2 моля) пропускали BF_3 (6 *г*), после чего при 70° постепенно добавляли винилциклогексен-3 (2,5 моля). Т-ру реакционной смеси повышали до 120°. Продукт р-ции охлаждали до 90°, выдерживали 2 часа и перегоняли в вакууме. 1 моль полученного I растворяли в равном кол-ве гексана и при 30° обрабатывали SCl_2 (0,87 моля). Через 30 мин. гексан отгоняли и полученное содержащее серу соединение растворяли в 345 *г* смазочного масла (II) с вязкостью 32 сст. при 38°. К 400 *г* полученного р-ра добавляли 200 *г* II, р-р нагревали до 121° и к нему постепенно прибавляли 300 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 5H_2O$. Полученную смесь нагревали при этой же т-ре 1 час, после чего т-ра была повышена до 149° и смесь фильтровали. Полученный концентрат содержал 35 вес.% Ba-соли или 3,66 вес.% Ba и 1,54 вес.% серы. М. Энглин

37603 П. **Органо-металлические производные продуктов реакции сульфида фосфора с углеводородами и их применение как присадок к смазочным маслам. Филдс** (Organo-metallic derivatives of phosphorus sulfide-hydrocarbon reaction products and lubricants containing same. Fields Ellis K.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2753306, 3.07.56

Присадку (П) получают в результате р-ции при т-ре от —4° до +93° между 1) соединением (C1), выбранным из окисей и сульфидов Mo и V и из солей молибденовой и ванадиевой к-т и слабых оснований, имеющих константу диссоциации $\leqslant 1 \times 10^{-3}$ (C1 в условиях р-ции может переходить в окись), 2) H_2O_2 и 3) маслорастворимым продуктом (МП), полученным путем р-ции при 66—260° между ненейтрализованным продуктом (НП) р-ции P-сульфида с углеводородами и

соединением (С2), выбранным из спиртов, фенолов, меркаптанов и тиофенолов. На (в ч.) 1 С1 берут 1—40 МП и 0,05—4 H_2O_2. П добавляется к минер. смазочному маслу в кол-ве 0,01—10% на смесь для работы масла при сверхвысоких давлениях. Можно брать как С1 MoO_3, как НП продукт р-ции P_2S_5 с сополимером бутилена и изобутилена, как С2 *н*-гексанол или смесь изомерных нонанолов. Пример. НП был получен нагреванием (в ч.) 70 полимера изобутилена (средний мол. в. 330, вязкость 4,3 *сст* при 99°, уд. в. 0,831) и 30 P_2S_5 в атмосфере N_2, 6 час. при 204°. Смесь 108 НП и 51 амилового спирта нагревали 20 час. при 157° и затем из нее отогнали при 141° и 12 *мм* рт. ст. 24,5 непрореагировавшего спирта. К смеси из 45 полученного в остатке МП и 7,2 MoO_3, перемешиваемой при комнатной т-ре, приливали по каплям 16 водн. 30%-ного H_2O_2 в течение 2 час. Р-ция экзотермична; цвет смеси изменился с желтого на зеленый. После этого к реакционной смеси добавили 100 гексана, гексановый р-р декантировали, отцентрифугировали и выпарили, в остатке получили 50 темно-зеленой маслорастворимой П, содержавшей 4,06% S, 5,27% Р и 7,04% Мо. Базовое масло SAE 30 с 2% П при испытании на 4-шариковой машине трения выдерживало нагрузку до задира 150 *кг*. А. Равикович

37604 П. Синтетический смазочный материал — продукт полимеризации винилового эфира с олефином. Бенойт, Аббот (Synthetic lubricant product of polymerization of a vinyl ether with an olefin. Benoit George J., Jr, Abbott Andrew D.) [California Research Corp.]. Пат. США 2748170, 29.05.56

Патентуется смазочная композиция, представляющая собой продукт р-ции 150 вес. ч. C_2H_4 с 113 вес. ч. винилбутилового эфира при т-ре $\sim$ 150° в присутствии 10 вес. ч. дитретичной перекиси бутила. Из полученной смеси отгоняют фракцию, кипящую при т-ре $<$ 165° при 6,6 *мм* рт. ст. ($<$ 150° при 5 *мм* рт. ст.). Остаток применяется в качестве смазочной композиции; средний мол. в. 400—700. Катализатором р-ции служит в-во, инициирующее образование свободных радикалов. М. Пасманик

37605 П. Консистентные смазки (Lubricating grease compositions) [Texaco Development Corp.]. Англ. пат. 732050, 15.06.55

Консистентная смазка, применяемая в частности для шариковых подшипников, обладающая высокой термич. стабильностью, состоит из смазочного масла (СМ), загущенного Na-мылом жирного соединения, продукта, содержащего $\geqslant$ 70% (считая на жирное в-во) миристиновой к-ты, и из небольших кол-в N,N′-дифенил-*n*-фенилендиамина (I) и растворимого в масле сложного эфира фосфорной к-ты (II). См. может быть минер., животным или растительным: олеомаргарин из свиного сала, кукурузное или касторовое масло, или синтетич., полученным полимеризацией, конденсацией, или смесью их. Na-мыло может быть приготовлено омылением смеси низкомолекулярных жирных к-т, содержащих $\geqslant$ 70% миристиновой к-ты и (или) соответствующих глицеридов, небольшим избытком каустич. соды. II представляют собою триалкил-, арил- и смешанные алкиларилэфиры фосфорной и фосфористой к-т, в частности трибутил, трикрезил и триксилилфосфаты, I может быть растворен в II, и р-р добавлен к загущаемому СМ. Такой р-р может добавляться к СМ, загущаемым и другими мылами, напр. Li, Ca, Ba, и мылами со смешанным основанием. При приготовлении загущенных СМ, содержащих Na-миристат, жирные в-ва могут быть омылены каустич. содой в присутствии части СМ; полученная композиция дегидратируется, затем к ней добавляется остаток СМ. В примерах описаны консистентные смазки, состоящие из смеси дистиллятных и остаточных минер. масел, Na-миристата, трикрезилфосфата, I и свободной каустич. соды. Для сравнения описаны подобные смазки, но в которых нет трикрезилфосфата и I заменен дифениламином. Г. Марголина

37606 П. Консистентные смазки (Lubricating grease) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 727194, 30.03.55

Специальная консистентная смазка (КС) для шейки вала и оси железнодорожных вагонов, смонтированных на роликовых подшипниках, состоит в большей части из минер. смазочного масла (I) с индексом вязкости (ИВ) $\geqslant$ 50 и в меньшей части из Na-содержащего мыла жирного продукта с йодным числом 15—40 (этот жирный продукт содержит в большей части 12-оксистеариновую к-ту (II) и в меньшей — ненасыщ. жирную к-ту с 12—20 атомами С в молекуле), 0,2—1,0 вес.% глицерина или гликоля и следов воды. Na-содержащее мыло может быть Ca-Na; ненасыщ. жирная к-та — олеиновой или жирными к-тами бескислотного бараньего жира или хлопкового масла; гликоль может быть полиэтиленгликолем с мол. в. $<$ 1500. КС может содержать 0,5—4 вес.% Na-фосфата с 2 или более атомами Na в молекуле, в частности ди- или три-Na-фосфата. Из других ингредиентов в КС могут присутствовать антиокислители, дезактиваторы металла, загустители и вязкостные присадки. Для получения КС готовят концентрат Na-содержащего мыла в I с ИВ ниже желаемого в конечном продукте; смесь подвергается варке для дегидратирования, добавляется дополнительно I с более высокими ИВ для доведения среднего ИВ до $\geqslant$ 80, в охлажд. смесь добавляют глицерин или гликоль. Na-фосфат может быть добавлен к концентрату перед стадией варки. В примере описывается КС, состоящая из I, Na-Ca-мыл II и олеиновой к-ты, три-Na-фосфата, глицерина и воды. Для сравнения описываются КС, содержащие I, три-Na-фосфат и: (1) Ca-Na-мыла II и (или) стеариновой к-ты и нефтяной Na-сульфонат; (2) Ca-Na-мыла II и стеариновой к-ты и глицерин или (3) Ca-Na-мыло II и олеиновой к-ты. Г. Марголина

37607 П. Консистентная смазка. Питерсон (Grease composition. Peterson Walter H.) [Shell Development Co.]. Канадск. пат. 510210, 15.02.55

Предлагаются консистентные смазки на основе минер. смазочного масла, содержащие: 1) 2—10 вес.% силикагеля (I), 1—5 вес.% 1,2-декаметиленгликоля и 1—5 вес.% гексадецениламиноянтарной к-ты; 2) 2—10 вес.% I, 1—5 вес.% глицерида 12-оксистеариновой к-ты и 1—5 вес.% октадецинилянтарной к-ты; 3) 1—20 вес.% геля неорганич. окиси, 0,5—10 вес.% сложного эфира оксикарбоновой к-ты жирного ряда, содержащей в молекуле $\geqslant$ 8 атомов С, и 0,5—10 вес.% алкенилянтарной к-ты, содержащей в радикале 10—24 атомов С; 4) 1—20 вес.% гидрофильного неорганич. геля, 0,5—10 вес.% гидрофобных поверхностноактивных ОН-содержащих соединений (алифатич. оксикарбоновые к-ты, спирты, содержащие $\geqslant$ 8 атомов С, сложные эфиры этих к-т и спиртов, причем каждая эфирная группа содержит $\geqslant$ 1 группы ОН, а также смесь этих соединений) и 0,5—10 вес.% алкил- или алкенилдикарбоновых к-т, в которых группы СООН разделены не менее чем на 3 атома С; ангидридов, полуамидов и алифатич. сложных эфиров этих к-т, причем в этих соединениях по крайней мере одна углеводородная группа содержит в молекуле 5—36 атомов С. М. Энглин

37608 П. Растворимые смазочно-охлаждающие жидкости. Бейкер, Нелсон (Soluble cutting oil. Baker Edwin R., Nelson Ernest W.) [Continental Oil Co.]. Пат. США 2744070, 01.05.56

Усовершенствован рецепт растворимого масла (РМ), эмульгируемого с водой (1 объем масла на 2—100 объе-

мов воды) для получения композиций, применяемых для смазки и охлаждения поверхностей, работающих при высоких скоростях и давлениях. РМ состоит в большей части из углеводородного масла и небольших кол-в эмульгирующего агента (ЭА), хлорсодержащего противозадирного агента (ПА) и присадки для сверхвысоких давлений (ПСД), представляющей собой полученный из олефина полисульфид. ПСД готовится взаимодействием предпочтительно *н*-олефина с 6—30 атомами С со стехиометрически эквивалентным кол-вом S_2Cl_2 при 0°—50° в течение времени (3 час.), достаточного для образования промежуточного ди(хлоралкил) сульфида в присутствии водорастворимого алифатич. спирта. Этот промежуточный сульфид сразу конденсируют с водорастворимым неорганич. высшим полисульфидом при 50—100° в р-рителе в течение 4 час. ЭА присутствует в РМ в кол-ве ~ 10—40%, обеспечивающем образование стабильной эмульсии, ПА содержится в кол-ве, достаточном для введения в РМ ~0,5—5% (2%) Cl, ПСД в кол-ве, достаточном для введения в РМ 0,4—3% (1,25—2%) S. Пример. Нонилполисульфид был приготовлен следующим образом: в 5-*л* склянку с мешалкой, капельной воронкой, термометром загрузили 630 *г* нонена и добавляли по каплям в течение 1,5 час 338 *г* S_2Cl_2 при 15—20°, после чего перемешивали еще 1,5 часа и добавляли 1630 *г* 40%-ного Na_2S_4 и 900 *мл* денатурированного C_2H_5OH. Смесь нагревали с обратным холодильником в течение 4 час. в это время добавляли 2 *л* воды. После отстоя в течение ночи разделяли образовавшиеся два слоя. Слой с продуктом промывали водой, часть материала осталась эмульгированной в воде и экстрагировалась пентаном. После отгона его и соединения продуктов было получено 895 *г* вишнево-красного несколько вязкого продукта с содержанием S 35,6%. Этот продукт добавляли в РМ и получали композицию следующего состава: ЭА (содержащий 70% нефтяных сульфонатов, 15% смоляного Na-мыла и небольшое кол-во диэтиленгликоля и воды) 25%, нонилполисульфида 5,6%, хлорированных парафинов (содержащих 40% Cl) 5%, палевого масла селективной очистки с вязкостью 20,7 *сст* 64,4%. Г. Марголина

37609 П. **Смазка для кранов (задвижек) на трубопроводах и сборниках кислот. Соморовская, Свёнтек** (Smar do konserwacji zaworów w przewodach i zbiornikach do kwasu. Somorowska Łucja, Świątek Jerzy) [Łódzkie Zakłady Włókien Sztucznych]. Польск. пат. 38401, 20.01.56

Для смазки кранов (задвижек) на трубопроводах и сборниках к-т, особенно H_2SO_4, предложена смесь сульфированных спиртов цетилового и олеилового (октадеканолового) с веретенным маслом. Весовые соотношения могут составлять: спирт цетиловый к спирту олеиловому 1 : 1, спирты сульфированные к веретенному маслу 5 : 2. К. З.

37610 П. **Водонепроницаемый изоляционный материал. Мончинский, Гуревич, Скальмовский, Вейгль** (Materiał izolacyjny wodoszczelny. Mączyński Maciej, Górewicz Jerzy, Skalmowski Włodzimierz, Weigl Fryderyk). Польск. пат. 38959, 20.01.56

Водонепроницаемый изоляционный материал содержит в качестве наполнителя «каркас» — отбросные хлопчатобумажные волокна, получаемые при механич. переработке отработанных резиновых покрышек с целью регенерации каучука. Такой наполнитель можно применять после пропитки любыми известными для этой цели составами, а также совместно с другими минер. наполнителями. Примерный состав такого материала (в вес. ч.): асфальт нефтяной 45, масла-пластификаторы 5, «каркас» 20, наполнители минер. 30. К. З.

37611 П. **Анализатор. Миллер** (Analyzer. Miller Elmer C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2756342, 24.07.56

Предложен метод определения олефинов (I) в присутствии парафинов (II) с 4 атомами С в молекуле. В приборе создается два пучка ИК-лучей (ПЛ) определенной интенсивности, которые проходят через пробу анализируемого газа (АГ); один из ПЛ проходит затем через чистый газообразный II, а второй — через чистый газообразный I и через фильтр, поглощающий лучи с длиной волны ~ 2,9 μ. Затем измеряется интенсивность обоих ПЛ и по ее изменению определяется изменение конц-ии I в АГ. В качестве чистых II и I, через которые пропускаются лучи после прохода их через АГ, применяются бутан и бутен-2. В качестве фильтра для лучей, проходящих через I, применяется пластинка из шпинеля ($MgO. 3,5 Al_2O_3$) толщиной ~ 5 *мм*. Также могут применяться кварцевые фильтры, поглощающие лучи с длиной волны > 3,5 μ. Резервуары для АГ и чистых II и I в приборе имеют длину ~ 50 *мм* и снабжены кварцевыми окнами толщиной ~ 2 *мм* для пропуска через них указанных ПЛ. Фильтром для ПЛ, проходящих через чистый II, может служить пластинка из белого сапфира толщиной ~ 1,5 *мм*. Для измерения интенсивности обоих ПЛ на их пути, после прохождения ими резервуаров с газами и фильтров, устанавливаются элементы электрич. сопротивления, чувствительные к т-ре и включенные в мост для измерения сопротивления обоих элементов. Дана схема прибора. В. Кельцев

См. также: Общие вопросы 35505, 35507, 35795. Происхождение нефтей 35796, 35797, 35837, 35838, 36028. Битумы 36613. Химич. переработка нефти 37110, 37112. КИП на нефтеперераб. з-дах 36552. Коррозия нефтезаводской аппаратуры 36576. Сточные воды нефтепереработки 36709, 36710

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *А. П. Хованская*

37612. **Третичная стенка древесного волокна и ее строение у хвойных. Бухер** (Die Tertiärwand von Holzfasern und ihre Erscheinungsformen bei Coniferen. Bucher Hans), Holzforschung, 1957, **11**, № 1, 1—16 (нем.; рез. англ.)

Рассмотрен вопрос о существовании третичной стенки (ТС) древесного волокна. Разработан способ дифференцированной окраски с помощью Виктории голубой В (I), доказывающий существование самостоятельной ТС (не являющейся крайним слоем вторичной стенки). Монохроматич. окраска структуры с помощью I основана на специфич. сродстве I к в-ву ТС, а также на индикаторных эффектах при различных состояниях связывания красителя. В-во ТС содержит кислотные группы (гемицеллюлозы, близко стоящие к полиуроновым к-там). С окраской связано защитное действие против набухания. Первичная стенка окрашивается так же, как и ТС в голубой цвет, в то время как набухающая вторичная стенка, включая ее наружный слой, окрашивается в красный цвет. В процессе исследования структуры ТС хвойных обнаружены и описаны ясно выраженные микроморфологич. особенности. Опыты проведены с рядом разновидностей *Picea, Pinus, Abies* и др. Библ. 61 назв. Ю. Вендельштейн

37613. **Химия компонентов древесины *Eucalyptus regnans* F. Muell, полученных при гидролизе. Стюарт, Мак-Ферсон, Фридман** (Chemistry of

the wood substance of *Eucalyptus regnans* F. Muell, as revealed by hydrolysis experiments. Steward C. M., McPherson J. A., Frydman Luise), Proc. Austral. Pulp and Paper Ind. Techn. Assoc., 1956, 10, 298—342, Discuss., 342—345 (англ.)

Приведена диаграмма содержания компонентов в древесине (Д) *Eucalyptus regnans* F. Muell: полисахариды (I) составляют 73%, лигнин (II) (общий) 27% (из них 5% растворимого). Полисахариды состоят из 48% целлюлозы (Ц), 10% неустойчивых и 15% устойчивых I нецеллюлозной природы (ксилозаны и глюкурониды). Выделение и идентификацию компонентов Д проводили экстрагированием CH_3OH при 150° с кислотным гидролизом экстрагированных в-в. Хроматографич. методами обнаружены галактоза, ксилоза, арабиноза и 4-О-метил-Д-глюкуроновая к-та. Экстракты содержали кроме II (3,7%) летучие карбонильные соединения, эфиры уксусной (2,3%), муравьиной и других органич. к-т. CH_3OH экстрагирует в течение 4 час. при 150° до 98,8% указанных компонентов Д. Полученные данные указывают на связь между растворимостью I и содержанием в них уроновых к-т (III) и соотношением пентоз (IV) и III. Полагают, что в исходном материале неустойчивые нецеллюлозные, а также целлюлозные I содержат IV и III в соотношении ~2,5, 7,5 и 14 к I. Устойчивые нецеллюлозные I при экстракции метанолом значительно теряют III. Обработка метанолом и щелочью показывает, что сумма II Класона и кислоторастворимого II соответствует миним. содержанию протолигнина в Д. Перед выделением Ц необходимо предварительное разрушение неустойчивых к воздействию щелочи связей между II и I.

А. Сафьян

37614. Зависимость свойств древесины различных пород от сопровождающих целлюлозу веществ. Результаты исследований с помощью хроматографии на бумаге. Зандерман, Дитрикс («Begleitstoffe» — Ursache der Eigenart der Hölzer. Ergebnisse papierchromatographischer Untersuchungen. Sanderman W., Dietrichs H. H.), Umschau, 1957, 57, № 7, 197—200 (нем.)

Сопровождающие целлюлозу в древесине (Д) в-ва (СВ) — сахара, растворимые углеводы, белки, жиры, дубильные в-ва, терпены, стерины, фенолы, хиноны, алкалоиды и т. д. обусловливают специфич. свойства Д — окраску, запах, ядовитость, устойчивость по отношению к грибам и насекомым. Некоторые из них могут тормозить высыхание лаковых пленок, нанесенных на Д, склеивание и схватывание цемента. Для изолирования и изучения СВ особенно пригоден метод хроматографии. При большом числе различных СВ в Д хроматографируют сначала гидрофобной смесью р-рителей, напр. гептан-метанол, а затем проводят хроматографич. разделение гидрофильным р-рителем, напр. бутанол-лед. уксусная к-та-вода. Из тиковой Д выделены лапахонон и тектохинон, сообщающие Д устойчивость против термитов. В качестве ингибиторов, тормозящих высыхание лаковой пленки, выделены хлорофорин (производное стильбена) и в-ва фенольного характера из палисандровой Д.

В. Высотская

37615. Исследования в области химии древесины в лаборатории углежжения. Часть 1. Экстракты и продукты из древесины. Бергстрём (Wood chemistry research at kolningslaboratoriet. Part 1. Extracts and products from wood. Bergström Hilding), Svensk papperstidn., 1956, 59, № 23, 829—835 (англ.; рез. шведск., нем.)

Обзор исследований в области химии древесины (Д), выполненных в лаборатории углежжения в Стокгольме с 1902 по 1956 г. Библ. 27 назв.

В. Высотская

37616. Свойства измельченной в порошок древесины и изолирование лигнина посредством целлюлозолитических ферментов. Пью (Properties of powdered wood and isolation of lignin by cellulytic enzymes. Pew John C.), Tappi, 1957, 40, № 7, 553—558 (англ.)

5-часовой размол древесины (Д) ели и сосны в спец. вибрационной шаровой мельнице дает возможность получать порошкообразную древесину (ПД), по свойствам резко отличную от исходной Д. ПД полностью растворяется в 2,0 н. NaOH, с образованием прозрачных желтоватых р-ров. Р-р может быть разбавлен водой и только при стоянии этого р-ра выпадает осадок. ПД полностью растворима в холодной (—20°) конц. HCl и в 85%-ной муравьиной к-те, в р-рителях для целлюлозы — медноаммиачном р-ре, конц. р-рах щел. и щел.-зем. солей роданистых и галоидводородных к-т. В осадках, выпадающих из этих р-ров при стоянии или при других условиях, всегда содержится лигнин (Л), прочно соединенный с углеводами (У). ПД частично растворяется в воде, в спирте, ацетоне, пиридине, уксусной к-те, метилцеллосольве (I) (метиловый эфир этиленгликоля). Добавление воды к органич. р-рителям обычно улучшает их растворяющую способность. Растворимым является комплекс «лигнин — углеводы». Напр., I растворяет из ПД после 5 час. размола 9,6% Л, содержащего 17,9% У, а из ПД после 48 час. размола 33,5% Л, содержащего 31,4% углеводов. Действием ферментов не удалось достигнуть полного удаления У из ПД — Л остается прочно связанным с 12—14% У. При гидролизе остатка были получены все виды сахаров, присутствующих в исходной Д. Протолигнин, присутствующий в Д, нерастворим в 2,0 н. NaOH и многих других р-рителях, в которых растворяется ПД. Л тонкодиспергированной ПД начинает растворяться в р-рителях для У, а У в р-рителях, частично растворяющих Л, в результате чего в р-р переходит вся Д, без разделения ее на компоненты. ПД из осины сходен с ПД из ели. Порошок из Л (ПЛ), изолированного периодатным способом из еловой Д, растворим в 2 н. щелочи, после кипячения ПЛ в течение 5 мин. с 3% H_2SO_4 растворимость резко уменьшается. Уменьшение растворимости после кипячения с 3%-ной к-той у ПЛ из сернокислотного Л менее заметно.

А. Закощиков

37617. Использование коры хвойных деревьев (гемлока) для получения экстракта таннина «Rayflo», диспергирующего средства при бурении нефти в Канаде. Борхерс (Verwertung von Nadelholzrinde (Hemlock) für Tannin-Extrakt «Rayflo» als Dispergiermittel für Erdölbohrungen in Kanada. Borchers E.), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 4, 121 (нем.)

При целлюлозной фабрике в Ванкувере организовано произ-во препарата «Rayflo» из коры гемлока. Дубильные в-ва извлекают из коры посредством двухступенчатой экстракции р-рами Na_2SO_3. Экстракт «Rayflo» применяют вместо квебрахового экстракта в качестве диспергирующего средства при бурении нефти; он отличается своей нечувствительностью по отношению к загрязнениям — солям, цементу и гипсу.

В. Высотская

37618. Окисление лигнина табака нитробензолом. Ониси, Нагасава, Ямамото (Onishi Isao, Nagasawa Masatosoi, Yamamoto Kyoko), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1954, 28, № 9, 756—758 (японск.; рез. англ.)

Проведены опыты по окислению лигнина стеблей и черенков табака (N. T. var. *Virginica f. Daruma*) в щел. среде действием нитробензола (I). Получены следующие результаты: 1. В стеблях содержалось лигнина (Л) 27,7%, в черенках 7,5%. При окислении в 10%-ном р-ре NaOH при расходе 60 *мл* I при 160° в течение 3 час. из 100 *г* стеблей получалось 4,411 *г*. альдегидов, из 100 *г* черенков 0,452 *г*. 2. Выход ванилина из стеблей 0,4%. 3. Окисление лигнина черенков и стеблей

табака давало смесь ванилина (**II**), сиреневого альдегида (III) и *n*-оксибензальдегида (**IV**). Спектры поглощения изучали с помощью спектрофотометра Бекмана. Соотношение **II**, **III** и **IV**, полученных из табачных стеблей, составляло 1 : 4 : 4, то же для полученных из черенков 1 : 1 : 4. Резюме автора

37619. **Реакция хинонмонохлоримида с лигнином. II. Выделение и идентификация образующихся красителей. Йирер** (Die Reaktion von Chinonmonochlorimid mit Lignin. II. Isolierung und Identifizierung der gebildeten Farbstoffe. G i e r e r J o s e f), Chem. Ber., 1956, 89, № 2, 257—262 (нем.)

Взаимодействием хинонмонохлоримида с измельченной до порошкообразного состояния древесиной ели (*Picea excelsa*) или с «природным лигнином» из ели получен кристаллич. индофеноловый краситель, идентифицированный с 2-метоксифенолиндофенолом (**I**), который может быть соответствующим образом получен из гваякола или α-(4-окси-3-метоксифенил)-пропилового спирта. Из измельченной древесины осины данным путем получена смесь **I** и 2,6-диметоксифенолиндофенола (II), которые были разделены хроматографически на колонке с Al_2O_3. Идентичность препаратов **I** и II, выделенных из различных природных объектов и полученных синтетически, подтверждена спектрофотометрич. измерениями. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 70029. А. Юркевич

37620. **Состав легкого ивового масла, полученного при сухой перегонке ивы. Ботез, Маринеску, Чокинэ** (Compoziţia uleiului uşor obţinut la distilarea uscată a lemnului de salcie. B o t e z Gh., M a r i n e s c u M., C i o c h i n ă A n a), Bul. Inst. politehn. Iaşi, 1955, 1, № 1—2, 123—129 (рум.; рез. русск., франц.)

Легкое масло (ЛМ) от сухой перегонки ивы, в которой оно содержится в кол-ве ~ 2%, имеет d_{20} 0,899 и пределы перегонки 48—163°. Экстрагированием водой и перегонкой экстракта (до 93°) получена смесь, из которой выделены (в %) ацетон 10,7, метилэтилкетон 5,3, CH_3OH 5,4 и C_2H_5OH 2,5. Перегонкой в вакууме нерастворимой в воде части масла (~ 75%) получены: фракция до 58° — подвижная, почти бесцветная жидкость с d_{20} 0,915, содержащая 91% CH_3COOCH_3; из фракции, перегоняющейся при 58—105°, получены: фракция 60—75°, содержащая 2-метилфуран и при повторной перегонке (62—65°) — чистый метилфуран с d_{20} 0,901 и $n^{20}d$ 1,42; фракция 80—98° содержит α-α′-диметилфуран и α-β′-диметилфуран; ее повторной перегонкой (93—96°) получена жидкость с d_{20} 0,899 и $n^{20}d$ 1,43. Фракционной перегонкой фракции 105—165° получены (в %) толуол 25, этилбензол 9,5, *m*- и *n*-ксилолы, 12,3 *o*-ксилол 8, кумол 6, мезитилен 10 и другие в-ва. Асфальтообразный остаток после удаления аромати. углеводородов, обработанный NaOH, дал смолу с т. кип. 93°, растворимую в ацетоне и пригодную для покрытий. Авторы пришли к выводу, что ива может заменить бук для получения разнообразных р-рителей и других в-в. А. Марин

37621. **Свойства живичной канифоли. Мак-Келви, Мак-Коннелл, Джой, Лоренс** (Properties of gum rosin. M c K e l v e y J o h n B., M c C o n n e l l N. C., J o y e N. M a s o n, Jr, L a w r e n c e R a y V.), Paint. Oil and Chem. Rev., 1957, 120, № 14, 10—13 (англ.)

Приведены средние данные анализов 117 образцов живичной канифоли, полученной с предприятий США за 3-летний период. Живица из западных областей обладала несколько повышенным кислотным числом (168,7) по сравнению с получаемой из центральных (166,0) и восточных (165,1) штатов. Канифоль из карайбской сосны отличается положительным вращением от +5 до +30°, ее время кристаллизации от 2 час. до нескольких месяцев, вращение канифоли из длиннохвойной сосны от —9 до +11°, время кристаллизации от 15 мин. до 1 дня. Время сбора живицы оказывало мало влияния на изменение качества канифоли; продукт, получаемый из барраса, имел более темную окраску, более высокую т-ру размягчения и меньшее содержание неомыляемых, чем продукт, получаемый из чистой живицы. Н. Рудакова

37622. **Получение фурфурола из опилок. Шотковский** (V Bučine vyrábame fural z pilín. S o t k o v s k ý J á n), Dřevo, 1956, 11, № 12, 311—312 (словац.)

Из мелких буковых опилок вырабатывают фурфурол (Ф) путем 10-часового гидролиза перегретым паром в автоклавах. Конденсат паров содержит 3—5% Ф, 2—3% HCOOH и CH_3COOH и небольшие кол-ва CH_3OH, ацетона и т. д. Автоклавный остаток (50—60% влажности) используют для брикетирования или изготовления плит. Сырой Ф очищают перегонкой в вакууме. З. Бобырь

37623. **О способности к пропитке каменноугольной смолой или защитными солями зон образования ядра сосновой древесины. Крюденер** (Über die Tränkfähigkeit der Kernumwandlungszonen in Kiefernhölzern mit Teeröl oder Schutzsalzen. K r u e d e n e r H. J. F r h r. v.), Elektrizitätswirtschaft, 1956, 55, № 23, 878—880 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Мнение, что зоны образования ядра являются непроницаемыми для пропитывающих солей и для каменноугольной смолы, опровергается практикой. Неудовлетворительная диффузия консервирующих в-в в ядро может зависеть от недостаточности вакуума, времени выдержки или слишком быстрой фиксации защитных солей в древесине. Правильно составленные сильно фиксируемые соли способны проникать через зону образования ядра. Пропитка каменноугольной смолой не всегда дает преимущества. Напр., при введении соли «Таналит» 4,5 *кг/см*³ убыль столбов за 11 лет составила 0,4%, при пропитке каменноугольной смолой — 1,9%. Е. Калиновская

37624. **Исследование термитоустойчивых пород древесины. Зандерман, Дитрикс** (Untersuchungen über termitenresistente Hölzer. S a n d e r m a n n W., D i e t r i c h s H. H.), Holz, Roh -und Werkstoff, 1957, 15, № 7, 281—297 (нем.; рез. англ.)

Методом хроматографии на бумаге изучали состав компонентов, экстрагируемых из термитоустойчивых сортов древесины. Установлено, что отталкивающее и отравляющее действие на термитов оказывают соединения группы стильбенов, хинонов и производные пиранов. В группе хинонов наибольшей активностью отличались соединения с метильной или оксиметильной группой в антрахиноновых кольцах в положении 2. Установлена зависимость между степенью термитоустойчивости древесины и колич. содержанием в ней указанных соединений. Библ. 63 назв. Н. Рудакова

37625. **Пропитка и дополнительная обработка железнодорожных шпал. Рокош** (Impregnacija i reimpregnacija željezničkih pragova. R o k o š Z d r a v k o), Drvna ind., 1957, 8, № 1-2, 11—15 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Подробно описаны методы повторной пропитки шпал, находящихся в эксплуатации, в частности методы обработки, применяемые на австрийских ж. д. Приведенные сравнительные данные о сроке службы шпал с повторной пропиткой показывают ее преимущества перед однократной пропиткой. Из резюме автора

37626. **Разрушение деревянной дранки на крышах зданий. Бакши** (Decay in wooden shingles on building roof. B a k s h i B. K.), Timber Dryers' and Preservers' Assoc. India, 1957, 3, № 1, 24 (англ.)

Крыша из дранки сосны (*Pinus excelsa*), пропитанной горячей смесью креозота с дизельным маслом

(в отношении 1 : 1), сохранялась, при ежегодной окраске тем же составом, в продолжение 26 лет; после этого срока началось частичное разрушение древесины, вызванное грибком *Polyporus versatilis* (Berk.).

Н. Рудакова

37627. Сравнение некоторых методов определения глицерина при сульфитно-спиртовом брожении. Полак, Пулчинский (Porównanie pewnych metod oznaczania gliceryny przyfermentacji siarczynowej. Polak F., Pułczyński J. A.), Przem. spożywczy, 1956, 10, № 11, 459—460 (польск.; рез. русск., нем.)

Приведены результаты определений глицерина при брожении на р-рах чистого сахара при 25—38° и 32—35°. Наиболее точным методом считается йодометрический. Для получения точных результатов рекомендуется проводить анализ не менее чем двумя способами. Сопоставимые результаты получают при определении по йодометрич. модификации метода Fleury-Fatoma и сульфитному способу; способ дистилляционный, с определением глицерина путем дистилляции и окисления дает колебания до 6% от определяемой величины.

Е. Гурвич

37628. Выращивание дрожжей из сульфитно-спиртовой барды и сульфитных щелоков. Карчевская (Prace Instytutu Celulozowo — Papierniczego nad zdrożdżowaniem wywaru pospirytusowego z ługów posiarczynowych oraz samych ługów posiarczynowych. Karczewska H.), Przegl. papiern., 1956, 12, № 2, Biul. I. C. P. 1—2 (польск.)

На полузаводской установке при целлюлозно-бумажном предприятии им. Мархлевского в Влоцлавке принята непрерывная схема получения дрожжей. За каждые 6—8 час. кол-во редуцирующих в-в в барде снижается до 60%, а прирост дрожжевой массы составляет 50% от кол-ва сахаров (I). Кол-во неиспользованных дрожжами сахаров составляет 10% от общего кол-ва I. Приведен состав кормовых дрожжей, полученных из барды. Проводятся работы по уменьшению пенообразования с применением пеногасителей и по замене $(NH_4)_2SO_4$ и водн. р-ра аммиака другими N-содержащими в-вами.

Е. Гурвич

37629. Проблема фурфурола в Италии. Куккетти, Гальбьяти (Il furfurolo. Sguardo al panorama italiano. Cucchetti P., Galbiati A.), Riso, 1956, 5, № 9, 14—18; № 10, 15—20 (итал.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены источники и способы получения фурфурола (I), области его применения и проблемы I в Италии. Приведена схема путей хим. превращений I и получения 35 различных его производных.

М. Нагорский

37630 П. Непрерывный способ получения фурфурола и уксусной кислоты из веществ, содержащих пентозаны. Натта (Procédé continu pour la production de furfurol et d'acide acétique à partir de matières contenant des pentosanes. Natta Giulio) [Oronzio de Nora Impianti Elettrochimici]. Франц. пат. 1109830, 2.02.56

Для получения фурфурола (I) и уксусной к-ты (II) из растительного материала, содержащего пентозаны, с применением в качестве катализатора HCl, предложен способ работы в экстракторе (Э), питаемом через верхнюю часть обрабатываемым материалом и конденсатом, необходимым для полного удаления HCl, содержащегося в парах, проходящих через экстрактор в противотоке с обрабатываемым материалом; выходящие из аппарата пары, содержащие I, свободны от HCl; Э нагревают с таким расчетом, что отходы выделяются снизу в сухом состоянии, а HCl, содержащийся вначале в центральной части Э, возвращается в цикл в процессе работы установки; потери компенсируют небольшими кол-вами свежей HCl. В нижнюю часть Э подают пар, содержащий II, получаемый испарением водн. р-ров II после отделения I в спец. колонне; путем многократного возвращения паров, содержащих II, в цикл получают конц-ии II, достаточные для выделения ее из р-ров обычными методами. Пример. Э представляет собой стеклянную колонку диам. 6 см и длиной 2 м, снаружи изолированную и обогреваемую до т-ры, несколько превышающей 100°, электрообогревателем, компенсирующим потери тепла. Сначала Э заполняют рисовой мякиной (М), пропитанной 5% HCl в виде 20%-ного р-ра, в ближайшие 24 часа Э питают указанной М из расчета 100 г в час, удаляя из нижней части аппарата соответствующее кол-во отхода, после чего колонку начинают питать М, пропитанной водой, поддерживая влажность 25%; с самого начала и во все время работы снизу Э вводят перегретый до ~ 300° пар в кол-ве 280 г в час. Потери HCl за счет образования хлоридов компенсируют добавлением в перегретый пар 0,7 г HCl на 100 г вводимой в аппарат М. В описанных условиях выделяющиеся пары I свободны от HCl; выход I составляет 9% от веса сухой М, т. е. 75% теории, и может быть увеличен до выхода 85% при повышении расхода пара; выход II 3% от сухой М. Из Э выгружают сухой, свободный от к-т отход. В другом примере на описанной установке получают I и II при режиме предыдущего примера, за исключением того, что после 24 час. работы установки М пропитывают не водой, а 15% (на сухую М) водн. р-ра II, свободного от HCl, получаемого конденсацией и ректификацией паров, выходящих из Э. Большая часть этого р-ра поступает в испаритель перегретого пара (~ 265 г в час); после 40 час. работы установки конц-ия II в р-ре поднимается до 10,4%. Выход I 9% к сухим в-вам сырья. Приложены схемы.

Ю. Вендельштейн

37631 П. Композиции для огнеупорной пропитки и консервирования всех видов древесины и способы применения. Гине (Composition pour ignifuger notamment les bois de toutes natures et procédés et effets en résultant. Guinet Eugène-Auguste). Франц. пат. 1110763, 16.02.56

Для огнеупорной пропитки и консервирования древесины, бумаги, картона, разнообразных пористых и волокнистых материалов, включая пряжу и ткани, предложена композиция, аналогичная по компонентам, применяемым при варке стекла. Огнеупорность создается добавлением алюмосиликатов Na, K, Fe, Al, предварительно измельченных на микронайзере (мельнице струйного действия). Приемы пропитки: смазывание, пульверизация и обработка в автоклаве; последняя наиболее эффективна, позволяет придавать устойчивость против огня и длительного воздействия высоких т-р всей толще материала. Способ применим к художественным изделиям, с красителями или без них. Обработка увеличивает прочность материалов и консервирует их против микроорганизмов.

Д. Кантер

37632 П. Способ рациональной защиты древесины. Нюсбаум (Procédé de protection rationnelle des bois. Nussbaum Jakob). Франц. пат. 1112076, 08.03.56

Для повышения степени удержания древесиной (Д) креозота и (или) каменноугольной смолы к ним добавляют серу, хлористую серу или другие в-ва, содержащие серу, и смесь нагревают при перемешивании до 100°; в результате каталитич. р-ций соединения сероводорода реагируют по месту двойных связей без выделения H_2S или SO_2. Для снижения вязкости пропитывающих р-ров добавляют в-ва типа сиккативов (напр., сульфонаты, нафтенаты, резинаты Co, Mn, Pb, Al, Zn и др.), каталитически действующие на процессы окисления и вызывающие полимеризацию соединений, обладающих большой вязкостью. При обработке Д при

нагревании р-рами NaOH или KOH (1—10%) растворяются глюкозиды, смолы и др., чем облегчается проникновение консервирующих в-в в поры Д. Предварительная обработка щелочью дает возможность подвергнуть глубокой пропитке и сырую древесину разных сортов (напр., бука, дуба). Образующиеся в Д в-ва (соединения сероводорода, феноляты, соли металлов) повышают ее устойчивость против микроорганизмов.

Н. Рудакова

37633 П. Получение пропитанных смолой пористых материалов. Соннабенд, Вильямс (Production of resin-impregnated porous bodies. Sonnabend Lawrence F., Williams Charles R.) [Dow Chemical Co.]. Пат. США 2740728, 03.04.56

Пористые материалы (ПМ), напр. древесину, обрабатывают газообразным азотистым основанием, напр. NH_3 или аминами, под давлением не ниже атмосферного; избыток неадсорбированного NH_3 вытесняют воздухом и пропитывают ПМ жидкостью, содержащей альдегид и конденсирующееся с ним органич. соединение, напр. формальдегид (**I**) и фенол (**II**), фурфурол и **II**, мочевину и **I**; после удаления избытка жидкости пропитанные ПМ нагревают до 50—150° под давлением воздуха выше атмосферного для ускорения р-ции смолообразования. Азотистое основание при этом является катализатором. Пример. В трех параллельных опытах обработке подвергали сосновые стержни сечением 6,25 *см*² и длиной 12,5 *см*; р-р для пропитки (РДП) состоял из 44 вес. ч. **II** в 56 вес. ч. водн. 37%-ного р-ра **I**. Перед обработкой смолами все образцы помещали в вакуумкамеру при 25 *см* рт. ст. (абс.); (а) образец пропитан насыщ. водн. р-ром гексаметилентетрамина в течение 24 час. под давл. 1,05—1,4 *кГ/см*², высушен (24 часа при 80°), полностью погружен на 24 часа в РДП, по удалении избытка жидкости нагрет 24 часа при 70° и давл. 2,8 *кГ/см*²; (б) образец обработан в вакуумкамере газообразным NH_3 (24 часа) при 1,05—1,4 *кГ/см*², избыток NH_3 удален продуванием через камеру воздуха, образец погружен в РДП на 24 часа при атмосферном давлении, после чего нагрет (24 часа) при 70° под давл. 2,8 *кГ/см*²; (в) как (б), но обработка NH_3 40 мин., обработка РДП 45 мин. под давл. 3,5 *кГ/см*², повторная обработка NH_3 под давл. 0,35 *кГ/см*² и нагревание 17 час. при 70° и 2,8 *кГ/см*². Образцы (а), (б) и (в) исследованы на привес, равномерность пропитки смолой и устойчивость к нагреванию в течение 2 час. при 70° с р-ром 18%-ной HCl: образец (а) привес 97,4%, смола сконцентрирована у наружной части слоем 3 *мм*, устойчивость к к-те слабая; образцы (б) и (в) — привес 42,1% и 99,5% пропитка смолой однородная по всей толще, высокая устойчивость к к-те. 2) Обработка аналогично примеру 1, но водн. р-ром 0,975 моля **II**, 0,025 моля 2,4-дихлорфенола и 1,45 моля **I**; результаты аналогичны (б) и (в). В других примерах описано изучение влияния предварительного частичного эвакуирования воздуха из древесины, изменения времени пропитки и т-ры отвердевания смолы, приведены результаты пропитки белого дуба, желтой сосны, песчаника и графита различными жидкостями, напр. р-ром 1 моля **II** и 2 молей фурфурола, 1 моля мочевины и 2 молей **I** и т. п., изготовление по патентуемому способу деревянных труб, устойчивых к 30%-ному р-ру смеси $FeCl_3$ и $FeCl_2$ и 6—8%-ной HCl при 80°, крыльев деревянного пропеллера для эксгаустера кислых паров, содержащих HCl и хлориды металлов; во всех случаях обработанные материалы обнаруживали высокую кислотоустойчивость.

Ю. Вендельштейн

37634 П. Материал, придающий огнеупорность (Produit d'ignifugation) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Франц. пат. 1111345, 24.02.56

Материал, придающий огнеупорность (МПО), состоит из суспензии в воде огнегасительной соли (ОС), углевода (У) или клея и синтетич. смолы, частично или полностью полимеризованной, являющейся продуктом конденсации мочевины (**I**) и акролеина (**II**) (**II** можно частично заменить CH_2O), в кол-ве 50—80 ч. ОС, 10—50 ч. смолы и 3—50 ч. У или клея. Способы применения МПО: а) обмазка или пропитка обрабатываемого материала р-ром или суспензией смеси полностью конденсированной и тонко измельченной смолы, У или клея и ОС; б) обработка суспензией У и ОС, содержащей небольшое кол-во смолы, и, после высушивания, р-ром смолы; в) обработка сначала р-ром смолы и затем, еще влажной поверхности,— сухими ОС и У. Смеси, содержащие смолу из **I** и **II**, образуют под действием пламени твердый пенистый слой С с тончайшими порами, равномерно, без трещин покрывающий поверхность обработанного материала. Пример. Деревянные доски толщиной 5 *мм* покрывают с одной стороны МПО из 67% $NH_4H_2PO_4$, 8% крахмала и 25% смолы, полученной в одном случае из **I** и CH_2O, в другом — наполовину из **I** и **II** и наполовину из **I** и CH_2O. При обработке 300 *г* МПО на 1 *м*² поверхности в первом случае дерево загорается при 210° после 40 мин. нагревания, во втором — при 204° через 65 мин.

Ю. Вендельштейн

37635 П. Способ и аппаратура для пропитки столбов, в частности для ухода за деревянными столбами воздушных электрических линий. Зоммер (Procédé et appareil pour l'imprégnation de poteaux, notamment pour l'entretien de poteaux en bois de lignes électriques aériennes. Sommer Johannes). Франц. пат. 1107964, 6.01.56

На верхний срез или затес столба посредством приспособления, укрепленного на длинной ручке, накладывают пакет с пропиточным материалом в виде пасты, порошка или формованного материала. Наложенный пакет прижимают ко всей поверхности затеса, в зависимости от его формы (одна плоскость, двускатный пирамидальный или конич. затес) особыми устройствами. Содержимое пакета в условиях атмосферного воздействия служит источником в-в для пропитки древесины. Ручка описываемого приспособления имеет электроизоляцию, что позволяет использовать его на воздушных электрич. линиях без выключения электропередачи. Даны схемы устройства.

М. Нагорский

37636 П. Способ отбеливания дерева, пораженного синей гнилью. Вильк (Verfahren zum Bleichen des von Bläuepilzen befallenen Holzes. Wilk Manfred) [Josef Richter]. Пат. ФРГ, 944152, 7.06.56

В доп. к пат. ФРГ 933891 (см. РЖХим, 1958, 2679), защищающего отбелку дерева нанесением смеси гипохлорита, щелочно реагирующей соли и органич. катализатора (К), патентуется применение к окислительной р-ции, построенного подобно протестическим группам хлоропластов и (или) содержащего в комплексной связи Fe, Co, Ni и т. п., напр., гемина или принадлежащих к группе цитохромов органич. К. Следует следить за тем, чтобы К не разложился преждевременно в результате окисления отбеливающим в-вом, для чего применяют гипохлорит с содержанием активного Cl, не превышающим 20%, а К наносят на дерево предпочтительно в виде р-ра, содержащего соду в конц-иях, достаточных для разрыхления мицелия.

Ю. Вендельштейн

37637 П. Способ получения фурфурола из щелоков, содержащих пентозы. Дьотти (Verfahren zur Gewinnung von Furfurol aus pentosenhaltigen Laugen. Diotti Giacinto) [Snia Viscosa]. Пат. ГДР, 11767, 18.06.56

Для получения фурфурола (**I**) многоступенчатым нагреванием щелоков, содержащих пентозы (**П**), осо-

бенно отработанных щелоков (ОЩ) произ-ва целлюлозы (ОЩ), без добавления к-т или солей, ОЩ нагревают до 100—140° путем теплообмена со щелоком, в котором уже образовался **I**, после чего ОЩ концентрируют и нагревают в перегревателе (ПРГ) до 160—190° до полного превращения II в **I**, охлаждают путем теплообмена с свежим ОЩ и выделяют образовавшийся I перегонкой. Примеры. 1) бисульфитный ОЩ, содержащий после варки буковой древесины 160—170 *г/л* сухого в-ва (20—25 *г/л* II), переводят из варочного котла при 100—110° в сборник, из которого насосом, под давл. 15—16 *кГ/см²*, подают в теплообменник (ТО), в котором в течение 10—20 мин. в противотоке со щелоком из ПРГ нагревают до 150—160°, перекачивают в ПРГ, где нагревают перегретым паром до 170—190°, после чего ОЩ возвращают в ТО, где охлаждают свежим ОЩ до 120—130° и, с содержанием 6—12 *г/л* **I**, образовавшегося в ПРГ из II, направляют непосредственно в перегонную колонку; 2) ОЩ после варки обычного камыша, содержащий 130—140 *г/л* сухого в-ва (20—25 *г/л* II), подают из сборника примера (1) в термокомпрессионную установку, где упаривают до конц-ии 270—290 *г/л* сухого в-ва (40—45 *г/л* II) и перекачивают в ТО и далее в ПРГ как в примере (1), получая щелок с содержанием 10—20 *г* I/*л* и направляют последний на перегонку. Ю. Вендельштейн

37638 П. Способ разложения лигнина. (Procédé pour la décomposition de la lignine) [Inventa A. G. für Forschung und Patentverwertung]. Франц. пат. 1107786, 5.01.56

Патентуется непрерывный способ разложения лигнина (I) H_2 при т-рах >350° и под давл. >350 *гпз* без применения катализаторов, в присутствии разбавителя фенольного или нефенольного характера с повышенной т-рой кипения, способного растворять продукты разложения I, напр. ксиленола (II). Примеры. а) В шаровой мельнице размалывают до состояния жидкой дисперсии 10 *кг* I (лигнин Шоллера) с 4% влажности, 0,5 *кг* жженой извести и 37,4 *кг* **II**; смесь накачивают насосом высокого давления в вертикальную реакционную трубу (Т) одновременно с H_2, подогретым до 300—350° с таким расчетом, чтобы жидкая масса и газ проходили снизу вверх через Т под давл. 700 *гпз* при 300°; продукты р-ции выходят одновременно с H_2 из верхней части Т, поступают в сепаратор, из которого H_2 выходит через холодильник, где конденсируются легко летучие части; увлекаемые газом низкокипящие части сгущают и выводят через сепаратор; жидкие продукты выводят вместе с образующимся $CaSO_4$; не израсходованную часть H_2 возвращают в цикл вместе с свежим H_2; кол-во циркулирующего газа непрерывно измеряют счетчиком; 47,4 *кг* введенной смеси обрабатывают в течение 29 час. При объеме Т 2,1 *л* и подаче насосом 1,65 *кг/час* длительность пребывания в Т 1,25 часа. Из маслянистого продукта р-ции $CaSO_4$ удаляют фильтрованием или центрифугированием, масло перегоняют; при почти полной регенерации II получают 0,326 *кг* масла (3,4% от веса I), уд. в. 0,850, перегоняемого при 60—180° при нормальном давлении, и 4,20 *кг* продукта, кипящего при 150—325°/6 *мм* и содержащего фенолы (43,8% от веса I); всего перегоняемых продуктов 47,2% от **I**. б) Аналогично (а), но при 380° и времени пребывания в Т 0,6 часа получают 3,9% фракции с т. кип. 55—180° при нормальном давлении и 43,6% (от I) фракции, содержащей фенолы и кипящей при 150—320/6 *мм*. Ю. Вендельштейн

См. также: Хим. изучение древесины *Tectona grandis* 36409. Кора ели как дубильный материал 38452. Химия и строение лигнина 38570, 37619. Окисление *п*-цимола 36083. Механизм р-ции окисления фурфурола 36082. Определение: формальдегида 35953; муравьиного уксусного, акрилового альдегидов 35954; диацетила в спирте 37757; спирта 37758.

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

37639. Развитие промышленности растительных масел по данным советской литературы. Сеплаки (A növényolajipar fejlodése az ujabb szovjet irodalom alapján. Széplaky Miklós), Olaj, szappan, kozmetika, 1956, májusjúnius, 11—16 (венг.)

37640. О работе жаровен. Кристя (Despre prăjirea materialului înainte de presare. Cristea V.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 7, 9—11; № 8, 7—10 (рум.)

Изложена теория А. М. Голдовского о роли воды в процессе жарения. Обсуждены оптимальные условия жарения как процесса, предшествующего прессованию. Указаны миним. условия, необходимые для нормального хода процесса жарения, и приведены расчеты конструкции жаровен и мешалок, а также тепловой баланс и расчет поверхности нагрева двухчанной жаровни для переработки 1300 *кг/час* мятки. Отмечается необходимость для 5—6-чанных жаровен достичь оптимальной влажности и быстрого нагревания мятки до 60—70° в первом чане с постепенным повышением ее т-ры и сушкой в остальных. А. Марин

37641. Модернизированный шнековый пресс МП-21. Скипин А. И., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 9, 1—3

Дан краткий анализ работы пресса МП-21, описаны предложенные изменения его, приведены результаты испытания модернизированного пресса и дана краткая инструкция по эксплуатации. В. Белобородов

37642. Метиленхлорид как растворитель для экстракции жиров. Доловчак (Metilen-klorid idealno sredstvo za ekstrakciju masti. Dolovčak Božena), Tehnika, 1957, **12**, № 12, Hem. ind., **11**, № 12, 190—191 (сербо-хорв.)

37643. Результаты исследования пальмового масла. Келленс (Contribution à l'étude de l'huile de palme. Kellens E.), Bull. agric. Congo Belge, 1956, **47**, № 6, 1611—1624 (франц.; рез. флам.)

Указано, что пальмовое масло (ПМ) содержит (в %) насыщ. жирных к-т 54,3, олеиновой к-ты 36,7, линолевой к-ты 8,8, линоленовой к-ты 0,25. Селективной гидрогенизацией последние две к-ты легко перевести в изоолеиновую. Указано, что гидрированное ПМ является прекрасной растительной жировой основой для маргарина [рецептура (в %): гидрированного ПМ 65, гидрированного кокосового М 12—17,5, натурального ПМ 23—17,5]. В. Мазюкевич

37644. О масле, полученном из семян *Trigonella foenum* Graecum **(масло из семян верблюжьей травы). Флашентрегер, Калатцис** (Über das Helba-Öl aus dem Samen von *Trigonella Foenum* Graecum. (Bockshornkleesamen-Öl). Flaschenträger B., Kalatzis E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, **59**, № 7, 514—516 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор литературных данных о содержании в семенах воды, белков, жиров, углеводов, целлюлозы, золы, Ca, Mg, P, витамина А. Калорийность масла, полученного экстракцией петр. эфиром или диэтиловым эфиром семян *Trigonella foenum* Graecum. Сведения об объеме произ-ва этого масла в Египте, применении его в фармацевтич. пром-сти, методах получения и рафинации масла, способах отбелки и дезодорации его, физ. свойствах масла, полученного в разные годы. Библ. 16 назв. С. Кустова

37645. **Состав и строение глицеридов масла какао.** **Латтон** (On the configuration of cocoa butter. Lutton E. S.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34,** № 10, 521—522 (англ.)

Исследованием дифракции рентгеновых лучей и кривой охлаждения фракции, выделенной из ацетонового р-ра масла какао путем дробной кристаллизации и последующего ферментативного гидролиза ее, показано, что основным глицеридом масла какао является β-олеопальмитостеарин, что противоречит существующему представлению о составе масла какао, на основании которого главным глицеридом этого масла является β-пальмитоолеостеарин. Высказано предположение, что все глицериды растительных масел, состоящие из двух насыщ. и одной ненасыщ. к-ты, тоже имеют симметричную конфигурацию. А. Емельянов

37646. **Состав жирных кислот жира** ***Penicillium flavo-cinereum.*** **Сингх, Шах, Уокер** (The component fatty aeids of *Penicillium flavo-cinereum* fat. Singh J., Shah S., Walker T. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B — C) 15,** № 10, C220—C222 (англ.)

Из массы мицелия *P. flavo-cinereum*, выращенного на неорганич. среде, содержащей сахарозу, извлечен жир красноватого цвета, имеющий йодное число 89,3, сапонификационный эквивалент 293,4, неомыляемых 1,9%, свободных к-т (в пересчете на олеиновую) 4,3%. Кристаллизацией из эфира и ацетона и разгонкой метиловых эфиров установлен состав жирных к-т (в %): миристиновой 0,3, пальмитиновой 19,4, стеариновой 9,9, арахидиновой и высших насыщ. к-т 0,7, гексадеценовой 1,5, олеиновой 39,4, линолевой 27,1, линоленовой 0,8, C_{20}-ненасыщ. к-т 0,9. По содержанию линолевой к-ты жир напоминает масло земляных орехов. О. Магидсон

37647. **Образование циклических соединений при термической полимеризации подсолнечного масла при 300°. Мехта, Шарма** (Cyclization during heat bodying of safflower oil at 300° C. Mehta T. H., Sharma S. A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 9, 448—450 (англ.)

Исследовано образование циклич. соединений при термич. полимеризации индийского подсолнечного масла, содержащего незначительное кол-во линоленовой к-ты. Из масла, полимеризованного при 300° в атмосфере CO_2, получают метиловые эфиры (I). Часть I в недистил. виде обрабатывают мочевиной (соотношение эфиров, мочевины и метанола 1 : 4 : 4), выделяя мономерные эфиры с прямой цепью в виде продуктов присоединения с мочевиной; остальные эфиры, не образующие продуктов присоединения с мочевиной, подвергают вакуум-дистилляции (250°, 10 *мм* рт. ст.) для отделения циклич. соединений от полимеров. Другую часть I сначала подвергают вакуум-дистилляции, а затем фракционируют с последующим отделением циклич. соединений. При термич. полимеризации подсолнечного масла в течение 3 час. и указанной последующей обработке I выход конечного циклич. мономера 5,0—9,5%, а при термич. полимеризации масла в течение 6 час. выход циклич. мономера (мол. в. 293,7) 16,1% от исходных I. Г. Фрид

37648. **Влияние термической обработки на снижение питательности масел. Дангумо, Берлюро, Дебрёйн** (Les huiles chauffées, facteurs de dénutrition? Dangoumau A., Berlureau F., Debruyne H.), Rev. franç. corps gras, 1957, **4,** № 11, 541—545 (франц.)

Для установления влияния термич. обработки масла на его питательную ценность производили опыты над крысами, в суточный рацион которых включали 20% арахисового масла, полученного как путем его извлечения водой, так и прессовым способом, а также термич. окислением последнего (200°, 24 часа). Исследование УФ-спектра показало, что при термич. окислении масла максимум поглощения получается при длине волны 2340 А и лишь незначительное поглощение при 2700 А, что указывает на наличие диеновых, но не триеновых сопряженных связей. Гистологич. исследования показали, что при введении в рацион термически окисленного масла начинается жировое перерождение печени. Г. Фрид

37649. **Определение ацетонового числа в полимеризованных маслах. Монтеки, Доадрио, Лопес-Мералес** (Sobre el indice de acetona de los aceites estandolizados. Montequi R., Doadrio A., Lopez Morales J.), Grasas y aceites, 1957, 8, № 1, 11—13 (исп.; рез. англ., франц., нем.)

В колбе с притертой пробкой емк. 200 *мл* отвешивают 30,00 *г* масла (M). Притертую пробку временно заменяют резиновой с маленьким отверстием в центре. Колбу помещают в термостат и 15 мин. выдерживают при 24—26°, изредка помешивая. Из бюретки через отверстие в пробке медленно, при помешивании, приливают сухой ацетон, содержащий 0,00—0,24% воды (уд. в. 0,7864—0,7872) до появления обильной устойчивой мути. Выдерживают при той же т-ре еще 5—10 мин. Если муть не пропадает, меняют резиновую пробку на стеклянную, охлаждают, взвешивают и вычисляют ацетоновое число (АЧ). Установлено, что при повышении т-ры на 1° АЧ возрастает на 2,5 ед. Приведены данные определения АЧ в льняном масле и жире тунца, полимеризованных в различных условиях. И. Гонсáлес

37650. **Селективное связывание вредных фосфатидных и красящих веществ в производственных условиях для улучшения качества хлопкового масла и шрота. Кавана** (Selective fixation of deleterious phosphatidic and pigment materials in commercial processing to improve quality of cottonseed oil and meal. Cavanagh G. C.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34,** № 11, 537—539 (англ.)

Исследовано влияние режима технологич. процессов на качество масла и шрота при переработке хлопковых семян по схеме «форпрессование — экстракция». Из мятки, к которой добавляли шелуху для регулирования содержания протеина в шроте до ~ 41%, получали лепесток толщиной 0,4 *мм.* Влажность мезги при выходе из жаровни 12,6%, т-ра 98°. До форпрессования к мезге добавляли 0,4% (по весу) гранулированной кальцинированной соды. Масличность форпрессовой ракушки 13,5%, т-ра 97°. Экстракция — гексаном. Максим. т-ра при выходе шрота из сушилки 113°. Показано, что при указанных режимах содержание свободного госсипола снижается с 0,225% до 0,044% и что полученный шрот можно эффективно применять в кормовом рационе цыплят в кол-ве до 10% (по весу). При этом не происходит обесцвечивания яичного желтка, которое обусловливается образованием комплексных соединений госсипола с кефалином желтка. Добавление гранулированной кальцинированной соды к мезге до форпрессования не только нейтрализует свободные жирные к-ты, но и предотвращает их увеличение в последующих технологич. процессах и полученное масло имеет низкое кислотное число и невысокую цветность. Г. Фрид

37651. **Изменения в содержании линоленовой и линолевой кислот в соевом масле. Коллинс, Хауэлл** (Variability of linolenic and linoleic acids in soybean oil. Collins F. I., Howell Robert W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34,** № 10, 491—493 (англ.)

Образцы соевого масла различных сортов и районов США исследованы спектрофотометрич. методом на содержание линоленовой (I) и линолевой (II) к-т.

Колебания в содержании I в зависимости от района: 5,9—8,3%, в зависимости от сорта: 5,4—8,0%; колебания II, соответственно, 45,3—50,4% и 43,9—51,6%.

А. Емельянов

37652. Определение следов гептахлора (1,4,5,6,7,8,8-гептахлоро-3а,4,7,7а-тетрагидро-4,7-метаноиндена) в оливковом масле. Алессандрини, Ланфорти (Determinazione di residui di eptacloro (1,4,5,6,7,-8,8-eptacloro-3a,4,7,7a-tetraidro-4,7-metano indene) nell olio di oliva. Alessandrini Maria, Lanforti G. F.), Rend. Ist. super. sanità, 1957, **20**, № 7—8, 816—822 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описан хроматографич. метод определения следов инсектицида гептахлора (I) в оливковом масле. Для отделения I от масла используют Al_2O_3. Колонку промывают CH_3CN и вносят в верхнюю часть колонки масло, смешанное с Al_2O_3. Колонку элюируют CH_3CN со скоростью 40—60 капель в 1 мин. Вместе с I в р-р переходят и красящие в-ва масла. Р-р экстрагируют пентаном, р-ритель отгоняют и отделяют окрашенные примеси на колонке Al_2O_3, пропитанной пентаном. Отгоняют пентан из элюата, I растворяют в гексане и прибавляют реактив Полена — щел. р-р моноэтаноламина в бутилцеллозольве (Anal. Chem., 1952, **24**, 733). Р-р нагревают при 100° 15 мин., добавляют CH_3OH до определенного объема, фильтруют и определяют оптич. плотность р-ра при 565 *мμ*. Для построения калибровочной кривой используют р-р известных конц-ий I в оливковом масле. Метод позволяет количественно определять I при содержании $\geqslant$ 1 ч. на 1 млн. в 20 *г* исходного масла. А. Верещагин

37653. Опытная установка для непрерывной фильтрации под давлением. Бергстедт, Далстром, Хармс (Continuous pressure filtration pilot plant. Bergstedt Dale C., Dahlstrom Donald A., Harms Van D.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 11, 1863—1870 (англ.)

Для непрерывной фильтрации растительных ма́сел сооружена опытная полузаводская установка, основным элементом которой является барабанный фильтр, работающий под избыточным давлением, так как осуществление фильтрации под вакуумом в данном случае нецелесообразно: масла́ весьма склонны к пенообразованию и даже при высокой т-ре характеризуются большой вязкостью. Фильтрующий барабан диам. 460 *мм* и длиной 300 *мм* помещен в герметич. сосуд из нержавеющей стали, рассчитанный на давл. 3,9 *ати* и т-ру от —30° до +200°. Во внутренней полости барабана поддерживается небольшое избыточное давление, так же как и во всех остальных частях установки, что исключает возможность проникновения в них воздуха. Вся система заполнена азотом, который нагнетается и отсасывается компрессором производительностью 77 *м³/час* при конечном давл. 2,8 *ати*. Фильтрующий слой на поверхности барабана образуется предварительно из смеси фильтруемого масла и спец. минер. в-ва (дикалита № 372); толщина слоя 13—38 *мм*. Оптимальными условиями фильтрации являются: т-ра масла 82—85°; скорость вращения барабана 30 об/час; разность давлений на противоположных сторонах фильтрующего слоя 1,4—2,8 *кг/см²*; объем циркулирующего азота 55—110 *м³/час* на 1 *м²* фильтрующей поверхности; т-ра азота 82—94°; производительность 400—1200 *л/м²*. Испытания подтвердили целесообразность применения установок описанного типа для очистки растительных масел.

Ю. Петровский

37654. Понижение кислотности масел с помощью ионитов. 1. Понижение кислотности оливкового масла. Форести, Д'Арриго (Deacidificazione degli olii con resine scambiatrici di ioni. I.— Deacidificazione dell'olio d'oliva. Foresti B., D'Arrigo G.), Olearia, 1957, **11**, № 1—2, 8—15 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

В результате изучения условий понижения кислотности (ПК) оливкового масла с помощью различных ионитов найдено, что хотя все примененные смолы, за исключением церолита Е, обладают высокой обменной емкостью по отношению к к-там масла, амберлиты IRA-400 и IRA-410 мало пригодны для ПК масла из-за недостаточной механич. прочности, диолиты А-40 и А-11 — из-за трудности регенерации: для ПК масла может быть рекомендован церолит FF, обладающий, наряду с высокой емкостью, также большой механич. прочностью и способностью легко регенерироваться; ПК масла целесообразнее всего производить путем прямого смешения с ионитом при несколько повышенной т-ре (~40°), регенерацию смолы — вымыванием поглощенного масла бензином с последующей обработкой 4—5%-ным NaOH. Л. Песин

37655. Обогащение касторового масла тририцинолеином. Ноде, Перро (Sur l'enrichissement de l'huile de ricin en triricinoléine. Naudet M., Perrot J.), Rev. franç. corps gras, 1957, **4**, № 11, 547—549 (франц.)

Проведены опыты повышения гидроксильного числа (ГЧ) касторового масла, основанные на нерастворимости тририцинолеина в алифатич. углеводородах и частичной растворимости в них смешанных глицеридов, составленных из рицинолевой к-ты и других к-т, не имеющих в своем составе гидроксильных групп. Исходное масло с ГЧ 160,5 экстрагируют 12-кратным объемом петр. эфира, при этом ГЧ повышается до 172,6, а в мисцеллу переходит 23,5% масла. При экстракции масла меньшим объемом петр. эфира и бензином ГЧ повышается до 165,1—164,4 с переходом 5,5—7,9% масла в мисцеллу. При противоточной 3-кратной экстракции масла петр. эфиром ГЧ повышается до 169,8 с переходом 12,5% масла в мисцеллу; ГЧ последней 97,5. 5-кратная противоточная экстракция не дает заметных преимуществ. В лабор. условиях показана возможность получения тририцинолеина высокой чистоты с ГЧ 179,3 растворением 10 *мл* масла в полярном р-рителе (96%-ном р-ре этанола в 4,5 *мл* воды) и противоточной экстракции р-ра неполярным р-рителем (петр. эф.). Г. Фрид

37656. Рафинация хлопкового масла. I. Нейтрализация масла. II. Кастро-Рамос (La refinación del aceite de algodón. I. La neutralización del aceite. II. Castro Ramos R. de), Grasas y aceites, 1956, **7**, № 6, 309—312 (исп.; рез. англ., нем., франц.); 1957, **8**, № 1, 24—27 (исп.)

I. Для выбора способа рафинации (Р) хлопкового масла (М) его подвергают лабор. исследованию. Описан лабор. способ определения потерь при нейтр-ции (Н) и отбелке М. Результаты лабор. опытов учитывают при осуществлении Р в произ-ве. Конц-ия р-ра NaOH в лабор. условиях 12—28°, а в произ-ве 14—18° Bé. Перед Н в лаборатории определяют кислотность М и ожидаемые потери при Н. При кислотности М <2% NaOH берут в избытке 0,20—0,35% (в расчете на твердый NaOH), при большей кислотности избыток достигает 1%. Величина избытка NaOH зависит также от цвета М и кол-ва содержащихся в нем смол. Результаты испытания 4 сортов М приведены в таблице. Для полной характеристики проводят пробу на отбелку М, причем оценку производят посредством колориметра Ловибонда.

II. Описано устройство и применение колориметра Ловибонда для определения цвета М. Обсуждены факторы, влияющие на цвет М. Масла, в которых при их хранении быстро нарастает окраска, нейтрализуют немедленно. В неочищ. М с максимумом поглощения при 368—370 *мμ* быстро нарастает окраска, М с ма-

ксимумом поглощения при 378—382 и 390—405 *мμ* сохраняются значительное время без заметного изменения цвета. Приведена ф-ла, связывающая цвет нейтр. М с кислотностью неочищ. М: цвет (в красных единицах Ловибонда)-4 + 1,1 X, где X — свободные жирные к-ты. Повторная Р лучше всего протекает при 20—27° и медленном, но хорошем размешивании всей массы. Массу перемешивают 15—20 мин. с 1—1,5% NaOH 40° Bé, затем уменьшают скорость размешивания, нагревают до 55—60° и прибавляют избыток воды, нагретой до 80—90°. В некоторых случаях при повторной Р применяют Na_2CO_3 или MgO, которые смешивают с отбельной землей. Если цвет М обусловлен красными пигментами, М обрабатывают 2%-ной HCl. И. Гонсалес

37657. **Рафинация хлопкового масла перколяционным методом. М а м е д о в А. С.,** Элми гейдлəр. Кировабад пед. инст.. Уч. зап. Кировабадск. пед. ин-та, 1956, № 4, 161—166 (рез. азерб.)

Показано, что глина Ханларского месторождения Азербайджанской ССР обладает высокой отбеливающей способностью и по ряду свойств превосходит гумбрины, трепелы и др. При обработке хлопкового масла этой глиной в активированном виде в ней остается ~ 3% масла, которое легко экстрагируется, а приобретаемые специфич. запах и вкус масла легко устраняются при дезодорации. Г. Фрид

37658. **Усовершенствования и возможность применения центробежных сепараторов в жировой и мыловаренной промышленности. III. М ё л л е р** (Neuentwicklungen und Einsatzmöglichkeiten von Zentrifugalseparatoren in der Fett- und Seifen-Industrie III. M ö l l e r O.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 6, 465—470 (нем.)

Обсуждено применение центробежных сепараторов (ЦС) в непрерывной рафинации (Р), расщеплении жиров и мыловарении. Указывается, что Р с помощью ЦС дает прозрачный, практически сухой (0,1—0,15% влаги) жир с содержанием мыла 0,01—0,03% и жирных к-т 0,02—0,025%. Приведен техно-экономич. расчет Р с применением ЦС сравнительно с существующими способами. Высказаны соображения о некоторых деталях и материалах ЦС. Применение ЦС способствует переходу жировой пром-сти на непрерывный способ произ-ва. Даны схемы. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 15849. Г. Шураев

37659. **Использование отходов рафинации пищевых масел. С а н т е л л и** (La mise en valeur des sous-produits de raffinage des huiles alimentaires. S a n t e l l i E m i l i o), Oléagineux, **1957, 12, № 3,** 159—161 (франц.)

Описан практикующийся в Италии способ получения пищевых масел (М) выделением жирных к-т из соапстока и этерификацией жирных к-т с глицерином, а также экстракцией М, адсорбированных отбельными землями. Дан подробный экономич. расчет этих методов восстановления пищевой полноценности. В. Мазюкевич

37660. **Состав жирных кислот, выделенных из обработанных кислотами соапстоков хлопкового масла, в зависимости от промышленных методов обработки семян и масла. С т а н с б е р и, Ч и р и н о, П а с т о р** (Composition of acidulated cottonseed soapstocks as influenced by commercial methods of processing seed and oil. S t a n s b u r y M a c k F., C i r i n o V i d a b e l l e O., P a s t o r H a r o l d P.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34,** № 11, 539—544 (англ.)

Приведены данные о хим. составе жирных к-т (ЖК), выделенных из 99 образцов соапстока (С), в зависимости от методов извлечения и рафинации хлопкового масла. ЖК из С масел, полученных экстракцией, содержат меньше неокисленных ЖК, чем окисленных. В ЖК из С масел, полученных прессованием, наблюдается обратное. Госсипола и фосфатидов меньше в ЖК из С масел, полученных гидравлич. прессованием. Состав неокисленных ЖК С почти аналогичен составу их в хлопковом масле, олеиновой к-ты несколько меньше, насыщ. ЖК несколько больше; имеются небольшие кол-ва изоолеиновых к-т. А. Емельянов

37661. **Промышленное использование рисовых отходов. XIII. Питательная ценность шрота рисовых зародышей. П а с к у а л ь - Р а г а, П р и м о - Ю ф е р а** (Aprovechamiento industrial de los subproductos del arroz. XIII. Valor alimenticio de los residuos de extracción del salvado y germen. P a s c u a l R a g a F r a n c i s c o, P r i m o Y ú f e r a E d u a r d o), An. Real soc. española fis. y quim., 1955, **B51,** № 4, 301—304 (исп., рез. англ.)

Богатый белком и витамином B_1 шрот рисовых зародышей, полученный при экстракции масла методом перколяции, можно использовать для комбикормов и диетич. продуктов. Сообщение XII см. РЖХим, 1958, 12650. В. М.

37662. **Способ упаковки твердого косточкового масла, получаемого на кустарных и полузаводских производствах во Французской Африке. П о л я к о в** (Projet de conditionnement du beurre Ce Karité extrait au stade artisanal et semi-industriel. P o l i a k o f f), Etudes outre-mer, 1956, **39,** déc., 379—381. Diskuss., 381—382 (франц.)

Предложен способ упаковки масла (М), жидкого при >40°, обеспечивающий перевозку гужевым транспортом. Для кол-ва 2—5 *л* рекомендованы мешки из полиэтилена толщиной 0,05 *мм*, помещаемые в металлич. каркасы, имеющие форму тетраэдра. Мешки наполняют жидким М. Для 10—20 *л* М рекомендованы короба рифленого картона на подкладке из плотной бумаги с внутренним слоем полиэтилена толщиной 0,08 *мм*; такая упаковка может иметь применение и для других продуктов, она выдерживает т-ру до 90°. Укупорка осуществляется заклейкой или применением спец. щипцов. В. Мазюкевич

37663. **Новый метод вытапливания жира из кости в автоклаве. Г о р б а т о в В., Л и б е р м а н С., П е т р о в с к и й В.,** Мясная индустрия СССР, 1957, № 6, 15—17

Предлагается эффективный метод извлечения жира (Ж) из кости (К), заключающийся в обработке К острым паром (давл. 4 *ати*) в автоклаве (А) с непрерывным отводом Ж и бульона. А, вертикальный цилиндрич. сосуд со сферич. днищем и крышкой и 3 выемными перфорированными корзинами для К, имеет патрубки для подачи и выпуска пара, задвижки для отвода конденсата (нижняя), Ж и бульона (верхняя) в жироотделитель (вертикальный герметич. сосуд, работающий под тем же давлением, что и А). Преимущества данного метода: низкий расход пара (210 *кг/т* К), причем 80% его расходуется в первый период варки, электроэнергии (0,1—0,2 *квт-ч* на загрузку 1 *т* К), повышенный выход (на 2% выше существующей нормы при извлечении 54—79,8% Ж из К) и хорошее качество Ж (напр., Ж из говяжьих костей имеет кислотное число 1,4—1,8 и перекисное число 0,01—0,02), хороший выход паренки (52—60% в зависимости от вида сырья), высокая производительность установки (10 *т* К в сутки) и небольшая площадь, требуемая для нее. Приведены схема установки, ее технич. характеристика и технологич. процесс вытапливания Ж. Установка испытана на Московском мясокомбинате. А. Вавилова

37664. **Новый метод определения температуры плавления животных жиров (Сообщение 1-е). В а д а ч к о р и а Л. К.,** Сб. тр. Н.-и. ин-та животноводства, ГрузССР, 1957, **2,** 278—283 (резюме груз.)

Предложен новый метод определения условной т-ры плавления жиров. Метод предусматривает: 1) приготовление жировых шариков посредством внесения капель расплавленного жира в 65—70%-ный спирт и 2) определение времени, требующегося для растворения этих шариков в растительном масле, нагретом выше т-ры плавления испытуемого жира. Т-ра масла в момент исчезновения шариков записывается как т-ра теплового состояния жира в момент его плавления. И. Вольфензон

37665. Изучение глицериновых эфиров. I. Образование аддуктов мочевины с α-моноглицеридами. Эйлуорд, Вуд (Studies on glyceryl esters. I. The formation of urea inclusion compounds with 1-monoglycerides. Aylward F., Wood P. D. S.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 11, 583—589 (англ.)

Получены аддукты (А) $CO(NH_2)_2$ (I) с α-моноглицеридами стеариновой (II — эфир, т. пл. 81,1°), пальмитиновой к-ты (III — эфир, т. пл. 77°), миристиновой (IV — эфир, т. пл. 67,3°), лауриновой (V — эфир, т. пл. 63°), каприновой (VI — эфир, т. пл. 51,4°) и каприловой к-т (VII — эфир, т. пл. 40°), синтезированными описанными ранее методами (Averill H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**, 866; Malkin T., J. Chem. Soc., 1936, 1628). Моноглицериды пропионовой и масляной к-т не дают А с I. Установлено, что состав А зависит от мол. веса моноглицерида и колеблется от 17,4 до 9,37 молей I на 1 моль II до VII соответственно; выход А увеличивается с возрастанием мол. веса и понижением т-ры кристаллизации. Обнаружено наличие линейной зависимости между т-рой диссоциации, т-рой кристаллизации и числом атомов C моноглицерида. Приведены график этой зависимости, фотографии кристаллов A V и VI и описание формы кристаллов всех А. С. Кустова

37666. Определение перекисного числа жиров в лабораторной практике. Покорный (Stanovení peroxydového čísla tuků v laboratorni praxi. Pokorny Jan), Průmysl potravin, 1955, 6, № 6, 297-298 (чешск.)

Сравнительная оценка различных методов определения перекисного числа. А. П.

37667. Выделение и характеристика полимеров, образующихся при самоокислении этиллинолената. Уиттинг, Чжан, Куммеров (The isolation and characterization of the polymers formed during the autoxidation of ethyl linolenate. Witting L. A., Chang S. S., Kummerow F. A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 9, 470—473 (англ.)

500 *г* этиллинолената (I), полученного из льняного масла методом бромирования-дебромирования, помещают в реакционный сосуд, где поддерживалась т-ра 30°, и пропускают O_2, очищ. от CO_2, H_2O, CO и H_2, через пористую стеклянную пластинку, которая служит дном реакционного сосуда. Этот сосуд связан с двумя ловушками, охлаждаемыми смесью сухого льда и ацетона и поглотительным сосудом, в котором собираются газообразные продукты разложения. Через определенные интервалы времени самоокисление прерывают, определяют кол-во летучих и газообразных продуктов разложения и навеску анализируют на состав реакционной массы. Самоокисление заканчивают, когда *nD* окисленного продукта достигает максимума. Полимеризованный I хранят при —20° под азотом до анализа. Полимеры отделяют от мономеров и продуктов расщепления экстракцией р-рителем и полученные фракции анализируют. На основании полученных данных высказано предположение, что полимеризация идет через кислородные связи. Приведена схема аппаратуры, примененной для окисления, ИК-спектры тримерной фракции, УФ-спектры димерной и тримерной фракций; эксперим. результаты представлены в виде таблиц. И. Вольфензон

37668. Влияние комплексных соединений меди на проокислительную активность аскорбиновой кислоты в отношении ненасыщенных жирных кислот. Келли, Уотс (Effect of copper chelating agents on the pro-oxidant activity of ascorbic acid with unsaturated fats. Kelley George G., Watts Betty M.), Food Res., 1957, **22**, № 3, 308—315 (англ.)

Проокислительное действие аскорбиновой к-ты объяснено образованием комплексов ее с медными ионами, причем эти комплексы повышают скорость окисления жиров. Найдено, что нордигидрогуаретовая к-та и некоторые флавоноидные соединения, являющиеся эффективными антиоксидантами, задерживают проокислительное действие аскорбиновой к-ты в течение длительного периода, что объяснено способностью указанных антиоксидантов образовывать медные комплексы преимущественно перед аскорбиновой к-той. И. Вольфензон

37669. Процесс гидрирования сардинного масла. Такэда, Тояма (The course of hydrogenation of sardine oil. Takeda Maromi, Toyama Yoshiyuki), Mem. Fac. Engng Nagoya Univ., 1956, 8, № 2, 183—190 (англ.)

Сардинное масло с йодным числом (ИЧ) 168,3 гидрируют при 180°, пропуская H_2 в масло с 2% Ni-катализатора. Показано, что в процессе Г выход нерастворимых бромидов уменьшается и при ИЧ 89—78 равен 0. С этого момента начинает расти кол-во насыщ. к-т. Кол-во тетра- и пентаеновых к-т при Г не увеличивается, небольшое увеличение содержания ди- и триеновых к-т наблюдается в начале Г. При ИЧ 89—78 продукт почти не содержит полиеновых к-т. Изучение ИК-спектров показало образование небольшого кол-ва конъюгированных ди- и триеновых к-т на первых стадиях Г и наличие *транс*-изомеров к-т с одной двойной связью во всех образцах. Приведены таблицы и графики, показывающие изменение состава жирных к-т при Г, а также результаты спектрального анализа (ИК- и УФ-спектры). В. Красева

37670. О растворимости водорода в жирах. Тютюнников Б. Н., Новицкая И. И., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 8, 13—14

Описан прибор и методика определения растворимости H_2 в жирах. Найдено, что растворимость H_2 в жирах и вазелиновом масле повышается при увеличении т-ры их нагрева и не зависит от кол-ва в них ненасыщ. к-т; наличие оксикислот в касторовом масле снижает ее. Н. Близняк

37671. О производственной характеристике «активности» гидрогенизационных катализаторов. Тютюнников Б. Н., Колесников Г. И., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, **13**, 111—114

Предлагается определять «активность» (А) катализатора по ф-ле $A = mV/KT$, где $V = (ИЧ_1 - ИЧ_2)$ 1,135 *л* или *м*^{3} при 0° и 760 *мм* рт. ст. — кол-во H_2, присоединенного к жиру для снижения йодного числа ($ИЧ_1$) до заданного $ИЧ_2$, m — вес жира в *кг*, K — кол-во катализатора металла в *г* или *кг*, T — продолжительность гидрирования до заданного $ИЧ_2$ жира в час. Для определения T предложено 2 способа: 1) по графику «lg ИЧ — продолжительность гидрирования»; ИЧ определяют ускоренным приемом: к навеске жира в р-рителе приливают галоид и 10 *мл* 2,5%-ного р-ра $Pb(CH_3COO)_2$ в лед. CH_3COOH, через 3—5 мин. оттитровывают. 2) Из графика «lg $n^{55}D$ — время»; коэф. рефракции для масла и саломаса определяют по ф-ле $n^{55}D = 1{,}4470 \pm 0{,}000132$ ИЧ. Н. Близняк

37672. Анализ жиров с помощью инфракрасных спектров. Бертон (Analyse des matières grasses par absorption infra-rouge. Berton A.), Oléagineux, 1957, **12**, № 5, 281—289 (франц.)

При исследовании ряда жиров и жирных к-т в одно-

лучевом приборе при толщине слоя образца 0,02—2 *мм* обнаружено, что большинство жиров, вследствие близости строения жирных к-т, имеет сходные ИК-спектры. Отношение интенсивности полосы при 7,15 μ к интенсивности полосы при 7,05 μ равнялось 0,70—0,92 для высыхающих масел (льняное), 0,35—0,5 для полувысыхающих масел и 0,2 для невысыхающих масел; различия между этими классами масел имеются и при 8,95 μ. Спектры масел, содержащих необычные к-ты, отличаются от спектров обычных масел: так, изановое масло имеет полосы при 4,4 и 11,0 μ (—C≡C— группы изановой к-ты); ойтиковое при 10,1 и 10,35 μ (сопряженные этиленовые связи и —C=O группы ликановой к-ты). Сливочный жир и маргарин обнаружили различия в поглощении при 10,50 μ. Приведены волновые числа отдельных полос поглощения, обнаруженных в жирах. Указано, что ИК-спектроскопия может быть применена для разрешения ряда проблем — изомеризации, полимеризации, окисления, гидрогенизации, дегидратации жирных к-т и др. Приведены ИК-спектры различных масел.

А. Верещагин

37673. **Расщепление жиров по Твитчелю при низкой температуре. Фукудзуми, Коямa** (Fat splitting by the Twitchell process at low temperature. Fukuzumi Kazuo, Koyama Yoshito), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 10, 500—503 (англ.)

Исследована глубина расщепления (ГР) кокосового (КМ) и соевого (СМ) масел без перемешивания реакционной смеси при 35° в присутствии тетрабутилнафталинсульфокислоты. Показано, что: 1) ГР для СМ при растворении сульфокислоты в масле выше, чем при ее растворении в водн. слое. При расщеплении в этих условиях КМ получается обратный результат; 2) добавление к воде до 20 об. % глицерина не оказывает влияния на ГР обоих масел, добавление лед. CH_3COOH не оказывает заметного влияния на ГР для СМ, но значительно снижает ее для КМ, в особенности в отсутствие H_2SO_4; 3) добавление к КМ его жирных к-т (ЖК) оказывает незначительное влияние на ГР, а добавление к СМ его ЖК заметно повышает ГР; 4) ГР для КМ может достигнуть 90% через 15—30 дней в зависимости от величины поверхности контакта КМ и водн. р-ра; 5) при расщеплении КМ конц-ия диглицеридов достигает максимума в первые же дни, а затем снижается; конц-ия моноглицеридов медленнее достигает своего максимума, но по мере увеличения конц-ии свободных ЖК остается почти на этом же уровне; 6) конц-ии ди- и моноглицеридов и скорость расщепления больше при невысоком слое расщепляемого масла.

Г. Фрид

37674. **Труды Германского общества по исследованию жиров. Сообщения 34, 35. О переработанных единых методах исследования жиров и восков. XXIV. Анализ восков и воскообразных продуктов. IV. Розенберг. XXV. Анализ технических жирных кислот. I. Зеэр** (Gemeinschaftsarbeiten der DGF, 34, 35 Mitteilungs. Neubearbeitung der «Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie» XXIV: Analuse von Wachsen und Waschsprodukten IV. Rosenberg G. von), XXV: Analyse technischer Fettsäuren I. Seher A.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 1, 28—30; № 6, 451—456 (нем.)

XXIV. Дается общее определение восков (В) на основе их физ. свойств. Описано определение кислотного числа и числа омыления обычных и темноокрашенных В, омыляемых и неомыляемых в-в (по Шпитцу и Генигу) и углеводородов в В (вес. метод).

XXV. Сообщается, что в «Единые методы исследования» включен раздел: «Технические жирные кислоты». Описаны качеств. методы исследования синтетич. жирных к-т по остаточному кислотному числу, фурфурольной-HCl-пробе и по нечетному числу атомов С методом хроматографии на бумаге. Приведены электрометрич. методы определения чисел омыления и кислотного и хим. методы определения свободного и связанного глицерина. Сообщение 33 см. РЖХим, 1958, 9437.

Г. Шураев

37675. **Сравнение восков листьев, стеблей и зерен двух сортов сорго. Каннов, Куммеров** (A comparison of plant and grain wax from two varieties of sorghum. Cannon Cynthia, Kummerow Fred A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 10, 519—520 (англ.)

Исследованы содержание и состав восков (В) кормового и зернового сорго на различных стадиях развития растений. Данные сравниваются с аналогичными показателями карнаубского и кукурузного В. Показано, что кол-во В, отлагающегося на листьях и стеблях, сначала возрастает с ростом сорго, а затем уменьшается в период образования и созревания семян. По хим. показателям (т-ра плавления, ацетильное, эфирное и кислотное число) В в различных стадиях роста растения различны между собой, так же как и В листьев, стеблей и семян сорго.

А. Емельянов

37676. **Дипольные моменты японского и пчелиного восков. Хирабаяси, Мадзумэ** (Hirabayashi Joshio, Mazume Tetsuro), Гифу дайгаку когакубу кэнкю хококу, Res. Repts Fac. Engng Gifu Prefect. Univ., 1954, № 4, 76—78 (японск.; рез. англ.)

Дипольные моменты (ДМ) японского и пчелиного восков и говяжьего жира, измеренные в бензоле при 30°, составили соответственно 3,40 D, 1,60 D и 3,12 D. ДМ японского воска выше, а ДМ пчелиного воска ниже, чем у жиров и масел. Диэлектрич. постоянную измеряли в аппарате, состоящем из осцилляторов постоянной и переменной частот и катодного осциллографа, а мол. вес исследованных образцов определяли по методу Раста.

Г. Фрид

37677. **Полиэтилен (в восковых композициях). Кзелик** (Polyäthylene, ja — oder nein? Kselik Georg), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 9, 242—248 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор методов облагораживания восков с помощью добавок полиэтилена. Описаны рецептуры паст улучшенного качества для обуви и натирки пола, получаемые с применением полиэтилена.

Л. Песин

37678. **Непрерывный процесс омыления. Альгранати** (Der kontinuierliche Verseifungsprozeß. Algranati Bruno), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 22, 657—658 (нем.)

Жир омыляют р-ром NaOH в охлаждаемом реакторе под давлением на 98—99%. Из реактора мыло (М) переходит в холодильник и далее в 1-й разделительный аппарат, где М отделяют от конц. глицериновой воды. М из 1-го разделителя, а также щелочь по принципу противотока поступают в 1-й смеситель. Верхняя часть этого и последующих смесителей обогревается, а нижняя часть охлаждается. М в смеси со щелочью попадает сначала в нагретую часть, где заканчивается омыление оставшегося жира, затем смесь проходит через холодную часть, где создаются лучшие условия для разделения. Смесь переходит затем во 2-й разделитель, куда поступает также щелок из четвертого разделителя. Из 2-го разделителя смесь переходит во 2-й смеситель, а оттуда в 3-й разделитель. Из него вместе со щелоком из 5-го разделителя смесь переходит в 3-й смеситель, а оттуда в 4-й разделитель, в который поступает одновременно с мылом свежий щелок, далее смесь переходит в

4-й смеситель и 5-й разделитель. Таким образом, в 1-м смесителе происходит полное омыление и первая промывка. В смесителях 2 и 3 промывка М производится уже использованным щелоком. В смесителе 4 промывка М производится свежим щелоком. Из разделителя 5 М поступает на окончательную отделку в котел, где он смешивается с водой и затем поступает в большой разделитель, где отделяется ядро от клея. Последний поступает снова в цикл, начиная с реактора. Принцип разделения основан на том, что смесь поступает медленно на одном и том же уровне линии раздела, поэтому частичкам не нужно проделывать большой путь для разделения. Ф. Неволин

37679. **Непрерывное производство мыла под вакуумом.** Купчинский П. Д., Белан Г. А., Акатов С. К., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 7, 19—24

Описана схема обработки хозяйственных мыл (М — мыло) под вакуумом. Дополнительная подсушка ядрового М производится в распылительной цилиндрич. вакуум-камере, которая снабжена обогревательной рубашкой (для М, содержащих ⩾ 78% жирных к-т). Жидкое мыло поступает под давл. ~ 3 *ати* внутрь полого вала камеры и распыливается через форсунки. Тонкая стружка подсушенного М снимается скребками со стенок камеры, сбрасывается на дно аппарата, откуда переходит в рукава бункера, установленные над спец. шнекпрессовыми машинами-пелотезами, тоже находящимися под вакуумом. Из пелотез спрессованное М выходит в виде бесконечного бруска определенного сечения, режется и штампуется автоматами. Мыльная пыль, увлеченная из камеры водяным паром, улавливается в циклонах, а пар далее отводится пароэжектором через барометрич. конденсатор в колодец. Туалетные М при использовании вакуум-сушильной установки можно выработать с содержанием жирных к-т 72—80% и выше; при этом отдушка вспрыскивается в нижнюю часть вакуумной камеры, а краситель задается предварительно в питательный бачок. Этот способ требует тщательной чистки всей установки при переходе на другие сорта М, поэтому чаще вырабатывают туалетные М с применением обычного пилировочного агрегата, используя вакуумную установку в качестве сушильного и охлаждающего агрегата. Использование вакуум-установки обеспечивает получение вполне однородного по консистенции хозяйственного или туалетного М с высоким содержанием жирных к-т, красивого по внешнему виду, исключает возможность карбонизации свободной щелочи, окисления, прогоркания вследствие отсутствия в системе воздуха и почти мгновенного осуществления процесса высушивания и охлаждения. Использование установки дает значительную экономию пара, электроэнергии, производственной площади, металла, сокращение рабочей силы и ряд других преимуществ. М. Землянухина

37680. **Непрерывноработающая установка фирмы «Миаг» для получения туалетного мыла.** Цильске (Die kontinuierlich arbeitende MIAG-Feinseifen-Anlage. Zilske Heinz), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 7, 207—211 (нем.)

Описывается новая установка для получения туалетного мыла (М), состоящего исключительно из β-фазы, что позволяет снизить содержание кокосового масла в жировой смеси до 7%. М готовят из дистил. жирных к-т. Сваренное и отстоенное М после фильтра дозирующим насосом подается в теплообменник, где нагревается до 170—180°. Вследствие значительного повышения т-ры вязкость М мала и оно легко течет. Из теплообменника М поступает в аппарат-расширитель, где вследствие уменьшения давления испаряется часть воды и содержание жирных к-т М повышается до 75%. Связанное с испарением понижение т-ры не превышает 60—70°. М после испарения части воды остается в жидком состоянии и стекает на охлаждающие вальцы, на которых охлаждается со 110 до 45°, при этом повышается содержание жирных к-т в М с 75 до 78%. Охлажд. М в виде стружки попадает на транспортер, где оно дополнительно охлаждается и в это время завершается кристаллизация М. Вместо полировочных вальцев стружка обрабатывается в смесительной машине особой конструкции. Внутри загрузочного пространства вращаются z-образные лопасти мешалки, которые разрывают мыльную стружку, и она попадает в нижележащий компримирующий шнек и выходит из него через решетку в виде «вермишели». Такая обработка повышает пластичность М. Ф. Неволин

37681. **Усовершенствования и новинки в области машин и установок для изготовления мыла.** Маевский (Technische Betrachtung über Entwicklungen und Neuerungen an Maschinen und Anlagen für die Seifenherstellung. Majewski Franz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 20, 557—560 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждение современного состояния машин и установок для произ-ва мыла и вопросов их автоматизации. В. Белобородов

37682. **Дефекты мыл и связанные с этим проблемы.** Фок (Défauts des savons de soude et problèmes qui s'y rattachent. Fock Milos M.), Parfums, cosmét, savons, 1957, № 140, 35—37; № 141, 36—40 (франц.)

Обсуждаются проблемы прогоркания и отпотевания мыл (М). Причиной прогоркания М может являться прежде всего наличие большого кол-ва неомыленного жира, затем неправильная жировая рецептура и попадание в М металлич. загрязнений (железо, медь). Жировая рецептура для приготовления М должна отвечать следующим миним. требованиям: не должна содержать высыхающих и полувысыхающих масел, прогорклых жиров и жиров соапстоков, так как последние всегда содержат много окисленных жирных к-т. Вредное влияние металлич. загрязнений может быть в известной степени устранено отбелкой М гидросульфитом, хлористым цинком, бланкитом во время варки. Частички металла могут попадать в М при штамповке. Во избежание этого не должно быть и малейшего трения в различных элементах штампов. Следует избегать смачивания матриц и пуансонов, особенно р-ром NaCl. После работы матрицы и пуансоны должны тщательно очищаться. Отпотевание объясняется наличием избыточного кол-ва свободной соли и неправильной рецептурой. При подсыхании М твердые кристаллы его сжимаются и вытесняют на поверхность куска жидкие М, которые увлекают с собой неомыленной жир. Находящиеся на поверхности куска в-ва подвергаются окислению, что ведет к образованию пятен и появлению неприятного запаха. Ф. Неволин

37683. **Неионные моющие средства. I.** Елинек, Мейхью (Niet-ionogene wasmiddelen. I. Jelinek Charles F., Mayhew Raymond L.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 50, 674—676 (гол.)

37684. **Алкилоламиды жирных кислот.** Гофман (Fettsäurealkylolamide. Hoffmann Helmut), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 23, 691—692; № 24, 720—721; № 25, 745—747 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Доклад на конференции Союза специалистов мыловаренной, парфюмерной пром-сти и моющих средств (4 октября 1957 г. в ФРГ): применение и химия алкилоламидов (I), моно- и диалкилоламиды, сульфированные I, стабилизация и улучшение пены с помощью I. А. Емельянов

37685. **Четвертичные аммониевые соединения полипептидного характера. Болль, Рагон, Жюллиг, Буадо** (Dérivés ammoniums quaternaires à caractère polypéptidiques. Bolle J., Ragon P., Jullig T., M-lle, Boido D., M-me), Parfums, cosmét., savons, 1957, № 141, 32—35 (франц.)

Четвертичные аммониевые соединения синтезированы на основе продуктов, полученных щел. гидролизом желатины при 60°. Полученный гидролизат сконденсирован с ацетилхлоридом, а полученный при этом продукт сконденсирован с третичным жирным амином. Последняя р-ция длится 3—6 час. Исследованы поверхностноактивные и бактерицидные свойства синтезированных лаурилдиметиламина, лаурилдиэтаноламина, бензилдиметиламина, лаурилдиэтиламина, миристилдиметиламина, цетилдиметиламина. Наилучшей пенообразовательной способностью обладают миристилдиметиламин и цетилдиметиламин, а наибольшей бактерицидностью — лаурилдиметил- и лаурилдиэтиламин.

Ф. Неволин

37686. **Шампуни. Новые амфотерные поверхностноактивные вещества для применения шампуней. Фриз, Андерсен** (Schampoo uses. A new amphoteric surfactant series for schampoo use. Freese R. G., Andersen D. L.), Amer. Perfumer and Arom., 1956, 67, № 3, 37—40 (англ.)

Описаны свойства новых поверхностноактивных в-в (торговое название «дерифаты»), содержащих катионные и анионные группы. Г. Молдованская

37687. **Хлорированные нефтепродукты. VI. Синтез моющих средств из хлорированного керосина. Кунуги, Кудо. VII. Синтез высших спиртов из монохлоридов, полученных из газового бензина. Кунуги, Нанаи** (Kunugi Taiseki, Kudo Hiroshisa), Korē kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 1, 23—25; № 3, 208—210 (японск.)

Часть V см. РЖХим, 1958, 6105. Ф. Н.

37688. **Рецептура синтетических моющих средств. Неволин Ф. В., Краль-Осикина Г. А.**, Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 8, 42—47

Приведена классификация синтетич. моющих средств (С), описаны свойства алкилсульфатов и алкилбензолсульфонатов: их растворимость, поверхностноактивные свойства и моющая способность (МС). Показана зависимость МС р-ров алкилбензолсульфонатов и сохранения белизны ткани от длины и структуры алкильной цепи, а также зависимость МС р-ров смесей С и мыла от их состава. Приведены четыре рецептуры С. Ф. Неволин

37689. **Приготовление и испытание обезжиривающих составов для очистки поверхностей машин. Беркли, Шёнхолз** (Development and testing of engine degreasers. Berkeley Bernard, Schoenholz Daniel), Soap and Chem. Specialties, 1957, 32, № 9, 47—50, 173 (англ.)

Обсуждается применение обезжиривающих составов (ОС), выбор соответствующих ОС в зависимости от метода их применения, кол-ва и вида загрязнения, а также выбор р-рителей и эмульгаторов для ОС. Описаны методы испытания и расчет эффективности ОС: приготовление загрязняющих смесей и металлич. поверхностей, методы нанесения и кол-во загрязнений.

А. Вавилова

37690. **Оценка с помощью меченых атомов синтетических моющих средств для мытья молочной посуды. Фершинг, Эверсон** (A radioactive evaluation test for dairy cleaning detergents. Firsching F. H., Everson H. E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 11, 547—548 (англ.)

Применяется следующая методика оценки моющих средств. Прибавляют 1 *мл* р-ра $Ca^{45}Cl_2$ (содержащий 0,05 *мкюри*) в 40 *мл* молока, помещенного в стакан емк. 250 *мл*, и оставляют стоять 10 мин. Подвешивают 4 пластинки из кислотоупорной стали в стакан так, чтобы только половина каждой пластинки была погружена в молоко. Стакан помещают в водяную баню (65° ± 1) на 40 мин. Затем удаляют пластинки, обмывают их водой и оставляют на ночь для высушивания, после чего с помощью счетчика определяют радиоактивность пластинок. Помещают в банку лаундерометра (лабор. стиральная машина) 250 *мл* 0,15% р-ра моющего средства и одну загрязненную пластинку. Так же поступают с остальными пластинками. Нагревают р-р в банках до 40° в течение 10 мин. и затем при этой же т-ре моют пластинки в лаундерометре в течение 5 мин. Извлекают пластинки, тщательно обмывают дистил. водой, высушивают в течение 30 мин. и затем определяют радиоактивность вымытых пластинок. По разнице отсчетов счетчика определяют кол-во удаленных загрязнений, т. е. эффективность моющего средства. Ф. Неволин

37691. **Аппарат для измерения смачивающей способности детергентов. Дезальм** (Appareil de mesure du pouvoir mouillant des détergents. Desalme Raoul), Rev. franç. corps gras, 1957, 4, № 11, 545—547 (франц.)

Предлагается измерять смачивающую способность (СС) детергентов временем прохождения р-ра (1 или 2 *г* на 1 *л* дистил. воды) через кружок фетра диам. 43 *мм*, толщиной 7 *мм*. Определение проводят в спец. аппарате, состоящем из наружного цилиндра из нержавеющего металла, установленного на штативе, с круговым отверстием в дне и ввинчивающегося в него внутреннего цилиндра без дна, которое заменяет кружок фетра. Внизу под отверстием дна наружного цилиндра закреплено зеркало, облегчающее наблюдение. Наливают во внутренний цилиндр р-р детергента и отсчитывают время (в секундах) от соприкосновения 1-й капли р-ра с фетром до появления капли на внешней (нижней) поверхности фетра. Приведены описание и чертеж прибора и результаты измерений СС различных детергентов. В условиях опыта СС дистил. воды 250 сек., р-ров детергентов 6—5 сек. А. Емельянов

37692. **Определение конденсатов окиси этилена (полигликолевых) осаждением фосфорновольфрамовой кислотой. Этьенн** (Dosage des condensats d'oxyde d'éthylene (polyglycoliques). par précipitation d'acide phosphotungstique. Etienne H.), Parfums, cosmét., savons, 1957, № 137, 33—37 (франц.)

Изложен метод определения конденсатов окиси этилена в присутствии жирных спиртов. Навеску, содержащую ~ 100 *мг* конденсата окиси этилена, растворяют в 25 *мл* 80%-ного метилового спирта. Если необходимо, немного подогревают, затем охлаждают и прибавляют 5 *мл* 6 н. HCl, 5 *мл* 10%-ного р-ра $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и 5 *мл* 10%-ного р-ра $P_2O_5 \cdot 24WO_3 \cdot xH_2O$. Последнюю прибавляют по каплям при перемешивании. Разбавляют 100 *мл* дистил. воды и все нагревают до 60° (±5°) на водяной бане. При этой т-ре выдерживают 10 мин. Охлаждают и оставляют на 18 час. Осадок переносят на тигельный фильтр, промывают осадок 100 *мл* дистил. воды (под разрежением), высушивают под вакуумом (2—10 *мм* Hg) при 50° в течение 8 час. и взвешивают. Не удаляя фильтра, осадок растирают в 15—20 *мл* петр. эфира (30—60°), который удаляют фильтрованием (под разрежением). Эту операцию проводят 3—6 раз. При этих условиях извлекается весь спирт. Высушивают комплекс под вакуумом при 50° до постоянного веса (2—3 часа). Переносят осадок в платиновый тигель, взвешивают, прокаливают и снова взвешивают. Расчет производят по ф-ле: конденсат $\% = (p_1 - p_2)p \times 100/p_1 \times P$, где P — вес навески, p — вес комплекса после высушива-

ния, p_1 — вес осадка перед прокаливанием, p_2 — вес осадка после прокаливания. Ф. Неволин

37693 С. Неокал (Neokal). Чехосл. стандарт 660612, 1957 (чешск.)

37694 С. **Рекомендации для применения детергентов в молочной промышленности** (Recommendations for the use of detergents in the dairying industry). Англ. стандарт. 2756, 1956

37695 П. **Способ и установка для непрерывной экстракции маслосодержащего сырья.** **З ю с с** (Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Extraktion von ölhaltigem Gut. S ü s s H e i n r i c h) [Pintsch Bamag A.-G.]. Пат. ФРГ 962011, 18.04.57

Непрерывную экстракцию проводят в горизонтальном цилиндрич. экстракторе, в один конец которого подают измельченное семя (здесь же находится фильтр для мисцеллы), в другой — р-ритель. Цилиндр по всей своей длине снабжен циркуляционными насосами, смонтированными на одном и том же расстоянии друг от друга. При пользовании р-рителем с уд. весом меньшим, чем уд. вес сырья, всасывающий патрубок насоса вводят по касательной в верхнюю часть цилиндра, нагнетательный — в нижнюю часть. В противном случае приключение насосов обратное. При включении насосов содержимое цилиндра приводится во вращательное движение, скорость которого должна быть такой, чтобы частицы семени оседали на дно, не достигая верхней части цилиндра. Одновременно в содержимом экстрактора возбуждают колебательные движения при помощи закрепленных на оси перфорированных дисков. Относительная скорость р-рителя в направлении, обратном движению семени, должна быть меньше скорости оседания семян. Р-ритель, извлекаемый из шрота и мисцеллы, снова поступает в экстрактор. Приводятся описание и схематич. чертежи установки. А. Емельянов

37696 П. **Процесс и аппарат для регенерации растворителей, применяющихся при абсорбции и экстракции.** **Г у й с а к** (Process and apparatus for regenerating absorbent and extraction media. H u j s a k K a r o l L.) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2762831, 11.09.56

Предлагается способ регенерации р-рителей, в частности мыльных р-ров (водн. р-ров группы солей органич. к-т, образующихся при получении синтетич. масел, с содержанием 20—50 вес.% солей), и аппарат для его осуществления. Отработанный р-р поступает на верхнюю тарелку колонны (К) и, стекая вниз, взаимодействует на тарелках с поднимающимися парами; при этом из р-ра выделяются поглощенные им летучие компоненты и частично вода, которые отбираются из К сверху и поступают в сепаратор. Здесь конденсат расслаивается: легкая органич. фаза всплывает и выводится из сепаратора, а водн. р-р возвращается в промежуточное сечение К. Мыльный р-р, освобожденный от основного кол-ва поглощенных им в-в, выводится из средней части К; 5—12 об.% р-ра возвращаются в К. Во избежание сильного вспенивания при смешении этого р-ра с жидкостью, стекающей в К и содержащей большое кол-во воды, жидкость отводится в куб К с тарелки, расположенной непосредственно над местом ввода р-ра, а поступивший р-р достигает высокой степени регенерации и выводится из куба К. Часть р-ра, стекающего в куб, испаряется и в виде пара поднимается вверх по К, осуществляя регенерацию отработавшего мыльного р-ра. Ю. Петровский

37697 П. **Механизм для отделения масла.** **М и л л е р** (Oil separating device. M i l l e r J a r v i s E.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2759608, 21.08.56

Патентуется механизм для автоматич. счерпывания слоя легкой жидкости (напр., масла) с поверхности более тяжелой жидкости (напр., воды). Изменения уровня границы раздела жидкостей и уровня слоя легкой жидкости в емкости фиксируются отдельными поплавками. Движения поплавков через передаточный механизм сообщаются насосу, у которого при этом изменяются скорость вращения ротора и производительность. При применении парового насоса его питание паром связывается с воздушным клапаном на спец. воздушной линии, причем степень открывания воздушного клапана изменяется с колебаниями уровня легкой жидкости. Связь между воздушным клапаном и уровнем легкой жидкости может производиться при помощи поплавков. В. Белобородов

37698 П. **Процесс одновременного извлечения масла и белка из маслосодержащих материалов.** **Ш у г а р м а н** (Process for simultaneously extracting oil and protein from oleaginous materials. S u g a r m a n N a t h a n) [Georgia Tech Research Institute]. Пат. США 2762820, 11.09.56

Предложенный процесс получения из одного и того же маслосодержащего материала почти неденатурированных белков и масла без примесей состоит в том, что маслосодержащий материал сначала подвергают грубому дроблению или превращению в лепесток, после чего тщательно измельчают в водн. р-ре щелочи при pH, соответствующем предельному растворению белков. pH полученной пульпы понижается (напр., разбавлением водой), но без осаждения белков пульпа нагревается до 80° и сепарируется на три фракции: конц. эмульсию масла в воде, р-р белка и твердый остаток. Эмульсию разрушают установлением оптимальной величины pH, соответствующей данному содержанию воды в эмульсии, и масло отделяют механич. способом. Белки из р-ра осаждают подкислением. Для различных масличных семян приведены значения pH водн. р-ров щелочи, которых необходимо придерживаться при получении пульпы: арахис 7,5—10, с последующим регулированием до 7,5—7,75; тунг 7,5—12 с регулированием до 10—12; хлопок 9—12 с регулированием до 9—11. В. Белобородов

37699 П. **Метод одновременного получения масла и ядра из ореха анакард** (Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung des Cardols und der Kerne der Cajanüsse) [Co. Coloniale du Angoche Soc. An.]. Швейц. пат. 311789, 15.02.56

Патентуется способ одновременного извлечения масла, содержащегося в скорлупе ореха анакард и ядра ореха, не загрязненного маслом. Сущность метода заключается в том, что масло извлекают из орехов нагреванием ВЧ-током (15—27 *Мгц*), причем одновременно происходит обжарка ядра ореха. После извлечения масла, ядро освобождают от скорлупы механич. способом. Для облегчения выделения масла, поверхности орехов сообщают шероховатость; орехи перед воздействием ВЧ-тока предварительно прогревают, напр. ИК-облучением. Для облегчения выделения масла и защиты его от окисления, процесс ведут в вакууме или в атмосфере инертного газа, а влажность ореха предварительно повышают. Т. Сабурова

37700 П. **Процесс производства спирта таллового масла.** **Г о ф м а н, М о н т г о м е р и** (Process for producing tall oil alcohol. H o f f m a n n A l f r e d N., M o n t g o m e r y J a m e s B.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2727885, 20.12.55

В процессе получения спиртов (высокой степени насыщения) таллового масла (I) каталитич. гидрогенолизом соединений I, напр., к-ты I и эфиров этой к-ты с низшим алифатич. спиртом, патентуется улучшение, состоящее в предварительном гидрировании I под давлением при т-ре ≥120° над активным катали-

затором до насыщения $\geqslant 10\%$. Катализатор удаляют до гидрогенолиза. Б. Брейтман

37701 П. **Маргарин и метод его изготовления. Шейфер, Гудхейм, Шмидт** (Margarine and method of making it. Shafer Stanley I., Gudheim Arne R., Schmidt Werner H.) [Lever Brothers Co.] Пат. США 2745750, 15.05.56

Размешивают и медленно охлаждают жировую основу в такой степени, чтобы вызвать кристаллизацию глицеридов с высокой т-рой плавления, затем жировую основу быстро охлаждают и перемешивают с частью водн. р-ра ингредиентов маргарина (молоко, сливки, обезжиренное молоко), который предварительно охлаждают. Часть охлажд. эмульсии поступает обратно в произ-во для смешивания с исходной эмульсией в соотношении от 10 : 100 до 150 : 150. Этим способом достигается требуемое соотношение между кол-вом высокоплавких глицеридов, выведенных в осадок при переохлаждении жировой основы и кол-вом этих глицеридов, оставшихся в р-ре и кристаллизующихся позже со всей массой жировой основы. Пример. 109 *кг* жира (т. пл. по Вили 35,5°) смешивают в смесительном танке с 10,2 *кг* соли и 57,8 *кг* молока. Полученную эмульсию пропускают через установку для предварительной кристаллизации и затем через вотатор для быстрого охлаждения и смешивания. Часть охлажд. эмульсии возвращают обратно и добавляют к каждым 45,4 *кг* теплой эмульсии 27,7 *кг* охлажд. эмульсии. Смесь должна содержать 80% жира. Т-ра смеси в смесительном танке 36,7°, при входе в охладитель 29,4° и после охлаждения 4,4°. Р-р соли в молоке имеет начальную т-ру 10,1°, после охлаждения −1,1°. Т-ра смеси при штамповке 15,6°. А. Емельянов

37702 П. **Пекарский жир. Хансен** (Baking grease. Hansen Francis Frederick). Пат. США 2758928, 14.08.56

Растительное масло (соевое, хлопковое, арахидное, рапсовое, кунжутное) полимеризуют нагреванием в течение 3—6 час. при т-ре на 11—19° ниже их т-ры вспышки, избегая их окисления, охлаждают, фильтруют с обесцвечивающим в-вом (цвет масла $\leqslant 10$ по Гарднеру) и стабилизируют $\leqslant 1\%$ антиоксиданта. Содержание к-т в полимеризованном масле $\leqslant 2,6\%$, вязкость 1,3—2,0 *сст* при 25°. Рекомендуется применение такого масла для смазки металлич. форм в хлебопекарном и кондитерском произ-вах для предупреждения прилипания к ним теста. А. Емельянов

37703 П. **Способ одновременной выработки из торфа обогащенного воска и органических кислот. Грыгорович, Велёпольский** (Spocób jednoczesnego wytwarzania z torfu uszlachetnionego wosku oraz kwasów organicznych. Hryhorowicz Michał, Wielopolski Aleksander). Польск. пат. 39592, 15.02.57

Патентуется способ получения из торфа обогащенного воска (В), без предварительного его выделения из массы торфа, с одновременным получением органич. к-т [в основном, щавелевой (I)]. Торф, сырой или высушенный, подвергают действию окислителей в присутствии катализаторов и, после экстракции из реакционной смеси получают, в твердой фазе обогащенный В, а в жидкой — I и другие органич. к-ты. Указано, что в качестве окислителя лучше всего использовать HNO_3 в таком кол-ве, чтобы, с учетом содержания воды в торфе, процесс протекал с 50%-ной HNO_3. Присутствие катализатора (напр., NH_4VO_3) ускоряет р-цию окисления и дает возможность проводить ее при более низких т-рах ($< 50°$, лучше всего при 30—40°). Пример. 1 вес. ч. торфа 90%-ной влажности обрабатывают 3 вес. ч. HNO_3 с уд. в. 1,5 в присутствии NH_4VO_3 при 30—40°. Затем отделяют жидкую фазу от твердой. Из жидкой фазы выделяют смесь органич. к-т, в том числе и гуминовые к-ты. Выход I (на сухой торф) 15%. Твердую фазу подвергают экстракции органич. р-рителем. Из экстракта выделяют обогащенный В без битуминозного запаха, светло-коричневого цвета, твердый, с т. размягч. 60—61° и кислотным числом 130—140°. М. Рейбах

37704 П. **Процесс выделения смолы из канделильского воска. Злодник** (Process for deresinating candelilla wax. Zlodnik Abram). Пат. США 2749357, 5.06.56

Смолы из воска предлагается экстрагировать при 20—25° из его лепестков с максим. толщиной 4 *мм* при помощи различных р-рителей: смеси этанола и дихлорпропана (1 : 1), смесью, состоящей из 50% спирта (метилового, этилового или изопропилового), и 50% хлорированного углеводорода (дихлорпропана, трихлорэтилена или хлф.) и др. В. Белобородов

37705 П. **Фракционирование ланолина. Санд** (Fractionation of lanolin oil. Sunde Conrad J.) [Malmstrom Chemical Corp.]. Пат. США 2758125, 7.08.56

Для выделения жидкой фракции ланолина, смешивающейся во всех пропорциях с минер. маслом, шерстяной жир (содержание воды $\leqslant 1$ вес.%) обрабатывают р-рителем, содержащим $\leqslant 20$ вес.% углеводорода с 5—9 атомами С (напр., гексана, или гептана) и $\geqslant 40$ вес.% алифатич. кетона с $\leqslant 9$ атомами С (напр., ацетона или метилэтилкетона). Весовое соотношение р-рителя к жиру 2 : 1 и 5 : 1. Нагревают до образования прозрачного р-ра, охлаждают со скоростью $\leqslant 8°$ в 1 час от 12,2 до 23,3° для осаждения всех компонентов шерстяного жира, за исключением жидкой фракции (т-ра помутнения $\leqslant 21°$), фильтруют и выделяют из фильтрата жидкую фракцию. Рекомендуется в качестве р-рителя смесь 50—55 вес.% метилэтилкетона и 50—45 вес.% гептана в весовом соотношении: 2,5—3,5 ч. р-рителя к 1 ч. шерстяного жира. Смесь нагревают до 32—43°, непрерывно помешивая и не допуская разницы т-ры смеси с т-рой охлаждающей поверхности $> 8,3°$. Жидкую фракцию (т-ра помутнения 17—20°) отделяют после достаточного осаждения из р-ра тяжелых фракций жира. А. Емельянов

37706 П. **Средства (мыла, воски и др.) для облегчения съемки деревянных форм с бетона. Финк, Пёзер** (Entschalungsmittel für Holzschalungen. Finck Georg, Pöser Josef) [Albert-Emulsionswerk G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 945377, 5.07.56

При съемке деревянных форм, применяемых для изготовления бетонных строительных частей, наблюдается прилипание поверхности бетона к поверхности деревянной формы; обклеивание форм бумагой, смазывание жидким мылом, отработанным сульфитными щелоками, маслами, которым придана растворимость в воде (РВМ), и т. п. не устраняют указанного прилипания. Предложено смазывание форм смесями РВМ, напр. сульфированных масел, различного мыла и т. п., и воскового мыла или эмульсий различных восков напр. горного, церезина, парафина и т. п., совершенно устраняющее указанные недостатки вследствие образования на поверхности формы плотно пристающей, водоупорной, не выщелачиваемой водой и хорошо изолирующей пленки, обеспечивающей совершенное отделение деревянной формы от бетона и многократное применение формы без дополнительной смазки. К патентуемой смеси можно добавлять консервирующие дерево в-ва, напр. антраценовое масло и т. п. Ю. Вендельштейн

37707 П. **Воск для смазывания кожаных трансмиссионных лент. Боркевич, Галевский** (Wosk do smarowania skórzanych pasów transmisyjnych. Borkiewicz Stanisław, Gałewski

Teodor) [Spółdzielnia Pracy Wytwórnia Materiałów Technochemicznych]. Польск. пат. 38967, 20.02.56

Воскообразный материал, применяемый для смазки кожаных лент трансмиссий, содержит (в вес. ч.) 65 кумаронового пека, 27 промышленного асфальта и 8 машинного масла. Смесь этих компонентов нагревают в котле и перемешивают до тех пор, пока не образуется однородная масса, которая охлаждается до 70° и разливается в тару. М. Рейбах

37708 П. Мазь для лыж. Павликовский, Лопушинский (Sma do nart. Pawlikowski Jan, Łopuszyński Zbigniew) [Spółdzielnia Pracy «Hydrochemia»]. Польск. пат. 38286, 1.12.55

Патентуется состав мази для лыж (вес. ч.): парафина белого 50, воска пчелиного 5, церезина белого 4, канифоли 16, парафинового масла 4, асфальта 16, древесной смолы 5. К. Зарембо

37709 П. Установка для непрерывного охлаждения хозяйственного мыла. Пизони (Anlage zur kontinuierlichen Kühlung von Waschseife. Pisoni Rino). Пат. ФРГ 957779, 7.02.57

Патентуется установка для непрерывного охлаждения мыла, имеющая следующую конструкцию. Вращающийся диск, имеющий по своей окружности открытый желоб, с сечением, отвечающим желаемой форме бруска. Открытая сторона желоба герметизируется бесконечной гибкой стальной лентой, натяжение которой регулируется положением шкива, с помощью которого вращается эта лента. В образованное стенками желоба и стальной лентой пространство насосом подают жидкое горючее мыло. Последнее в желобе с трех сторон омывается охлаждающей жидкостью (водой или рассолом). К стальной ленте присоединен резиновый желоб, через который также циркулирует охлаждающая жидкость. Таким образом, охлаждение мыла осуществляется с четырех сторон. После совершения полного оборота диска брусок охлажд. мыла разрезается автоматич. резкой на куски, которые затем штампуются. Охлаждающая жидкость поступает через вал диска и по гибким шлангам направляется в полое пространство желоба, заполненного мылом. Этот непрерывный способ позволяет значительно снизить расходы на охлаждение мыла. Ф. Неволин

37710 П. Процесс формования и подсушивания мыла с большим содержанием воды. Бьер (Procédé de boudinage et de croûtage du savon fortement hydraté et boudineuse — croûteuse à échangeur thermique. Bierre Maurice Adolphe). Франц. пат. 1113807, 4.04.56

Патентуется процесс обработки мыла (М) с содержанием 30% воды, заключающийся в том, что горячее М с т-рой ~ 80° подают в теплообменник, где М охлаждается воздухом с т-рой 15° до застывания. Охлажд. М далее поступает в шнек-пресс, который охлаждается через рубашку либо водой, либо охлаждающим рассолом (с т-рой до —10°). В последнем случае М охлаждается до 0°. При этой т-ре свойства влажного М (30% H_2O) такие же, как у М с 13—14% влаги при обычной т-ре. По выходе из шнек-пресса брусок М разрезается на куски, которые попадают на транспортер, расположенный в подсушивающей камере, примыкающей непосредственно к шнек-прессу. Подсушивание М осуществляется воздухом, поступающим из теплообменника, где он нагревается за счет охлаждения М до 65°. Ф. Неволин

37711 П. Моющие, очищающие, водосмягчающие средства. Вейсс (Wasch-, Reinigungs-, Einweich- und Spülmittel. Weiss Willy) [Dr. Willy Weiß]. Пат. ГДР 13475, 15.07.57

Полимерные фосфаты, входящие в состав моющих средств, при приготовлении композиций и последующей сушке их гидролизуются, переходя в обычные ортофосфаты и, таким образом, теряют свои ценные свойства. Для избежания гидролиза патентуется способ смешения порошкообразных полимерных фосфатов с обычными синтетич. моющими средствами (алкилсульфатами, алкилбензолсульфонатами). Для получения гексаметафосфата, пригодного для смешения с моющими средствами, распыляют расплавленный гексаметафосфат посредством форсунки, подавая в нее одновременно холодный воздух. После распыления гексаметафосфат получается в виде шерстеобразного продукта. Для получения триполифосфата распыляют сплав 100 вес. ч. $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, 11 вес. ч. $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, смешанный с 1,5 вес. ч. Na_2CO_3 и 5 вес. ч. р-ра гексаметафосфата в 8 вес. ч. воды. Т-ра сплава 60°. Распыление производят форсункой диам. 2 *мм* давлением воздуха 4 *ати*. Т-ра поступающих в башню газов 400°. Распыленный кальцинат во вращающейся трубе переводится в смесь 65% $Na_5P_3O_{10}$ и 35% $Na_4P_2O_7$. Ф. Неволин

37712 П. Способ приготовления смачивающих, эмульгирующих и моющих средств. Фейхтингер, Туммес (Verfahren zur Herstellung von Netz-, Emulgier- und Waschmitteln. Feichtinger Hans, Tummes Hans) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 964951, 29.05.57

Способ приготовления смачивающих, эмульгирующих и моющих средств состоит в том, что минер. соли алифатич. аминов общей ф-лы $HX \cdot NHR_1R_2$ (HX — минер. к-та, R_1 — алкильный остаток с 3—6 атомами С, R_2 — Н или алкильный остаток с 1—3 атомами С), растворяют или диспергируют в р-рителях и сульфохлорируют газообразным хлором и сернистым ангидридом. Сульфохлорированный продукт как таковой или после предварительной очистки гидролизуют жидкой водой или водяным паром. Полученный водн. р-р доводят до щел. р-ции и обрабатывают хлорангидридами жирных к-т, содержащими 9—25 атомов С. Пример. В р-р 100 *г* бутиламинохлорида в 750 *мл* хлороформа при облучении ртутными лампами вводят при перемешивании газообразный хлор и сернистый ангидрид в отношении 1 : 1,3. Т-ру поддерживают ~ 40—50°. Спустя 5—10 час., отсасывают кристаллич. сульфохлорированный продукт и промывают кристаллы несколько раз свежим хлороформом. Высушенный на воздухе сульфохлорированный продукт переводят в стеклянную колбу с обратным холодильником и нагревают 3 часа с 250 *мл* воды. Водн. р-р нейтрализуют по фенолфталеину разб. р-ром NaOH. Р-р затем охлаждают до 5° и при перемешивании прибавляют 170 *г* хлорангидрида олеиновой к-ты и 60 *мл* 1 н. NaOH. Реакционную смесь перемешивают при ~20° 3—4 часа, затем нейтрализуют избыточную щелочь и получают гелеобразную массу, растворимую в воде, которая может служить в качестве эмульгатора. Выпарив и подсушив в вакууме реакционную смесь, получают мылообразную массу, обладающую хорошим моющим действием, устойчивую в отношении щел. земель и к-т. Ф. Неволин

37713 П. Способ получения поверхностноактивного средства. Велёпольский, Ружицкий, Скотницкий (Sposób wytwarzania środka powierzchniowa-czynnego. Wielopolski Aleksander, Różycki Leon, Skotnicki Jerzy) [Instytut Przemysłu Drobnego i Rzemiosła]. Польск. пат. 39595, 15.02.57

100 вес. ч. углеводородной смолы (т. кип. 235—248°), состоящей из ароматич. углеводородов и небольшой примеси индола, дифенила и т. п. соединений, алкилируют 75 вес. ч. *н*-амилового спирта и сульфируют 400 вес. ч. смеси моногидрата и 26% олеума при 30—60° в течение 12 час. По окончании р-ции отделяют непрореагировавшую H_2SO_4, а образующиеся сульфо-

кислоты нейтрализуют гидроокисью Na, K или NH_4. В зависимости от рода применяемой щелочи и способа нейтр-ции получают концентрат поверхностноактивного средства в виде порошка, пасты или жидкости. К смеси алкиларилсульфокислот добавляют жирные к-ты $C_{12} - C_{18}$-нормального строения с т-рой затвердевания $< 30°$ для твердых и полутвердых моющих средств и $> 30°$ для жидких. Алкилирование 100 вес. ч. указанной фракции можно производить как 104 вес. ч. нормального или изобутилового спирта, так и 98 вес. ч. нормального или изопропилового спирта с одновременным сульфированием 500 вес. ч. смеси моногидрата и 26%-ного олеума. После этого дальнейшая обработка производится как указано выше. М. Рейбах

37714 П. Новые смеси синтетических моющих средств на основе спиртов. Болль, Рагон (Nouveaux mélanges détergents à base d'alcools. Bolle Jean—Charles—Eugène, Ragon Pierre—Paul) [Sinnova ou Sodic]. Франц. пат. 1121673, 23.08.56

Патентуется приготовление смесей алкилсульфатов с $\geqslant 8$ атомами C в цепи с $\leqslant 80\%$ (лучше 20—30%) сульфированных спиртов, имеющих 2—7 атомов C. Спирты могут иметь прямую или разветвленную цепь, могут быть насыщ. или ненасыщ., с четным или нечетным числом атомов C. Ф. Неволин

37715 П. Способ приготовления катионактивных ингибиторов коррозии, обладающих смачивающей способностью. Бемман, Шаде (Verfahren zur Herstellung kationenaktiver korrisionsverhindernder Netzmittel. Bemmann Rudolf, Schade Hubert). Пат. ГДР 12720, 12.02.57

Патентуется способ приготовления катионактивных ингибиторов коррозии, обладающих смачивающей способностью, путем превращения аминов общей ф-лы R_1NHR_2 в соответствующие нитриты. R_1 и R_2 — прямые или разветвленные алкильные цепи, причем R_1 содержит $\geqslant 6$ атомов C, а $R_2 \leqslant 4$. Пример. 100 вес. ч. смеси аминов $RNH \cdot CH_3 (R = C_8 - C_{18})$ нейтрализуют 30%-ной H_2SO_4 до pH 8 и обрабатывают избытком нитрита натрия. Образуются два слоя, из которых нижний содержит Na_2SO_4, избыточный $NaNO_2$ и воду, а верхний — жидкий аминнитрит. Нижний слой удаляют, а из верхнего в случае необходимости удаляют под вакуумом воду. Получают 110 вес. ч. жидкого нитрита. R_1 можно заменить ароматич. или гидроароматич. соединением. Подобные продукты могут быть применены в текстильной пром-сти, для пропитки бумаги, для приготовления сверлильных и шлифовальных эмульсий. Они обладают также бактерицидным действием. Ф. Неволин

37716 П. Способ диспергирования твердых парафинов. Хельмс (Verfahren zum Dispergieren von Hartparaffinen. Helms Alfred) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 957332, 31.01.57

Патентуется способ диспергирования твердых парафинов, т-ра размягчения которых $> 95°$, в воде или водн. р-рах, заключающийся в том, что парафин совместно с диспергатором и водой нагревают при интенсивном перемешивании в закрытом сосуде до т-р, лежащих выше т-ры кипения смеси при нормальном давлении и выше т-р плавления твердого парафина. Примеры. 1. 90 ч. твердого парафина с т. размягч. 101° нагревают в закрытом сосуде до 130° с 10 ч. продукта сульфоокисления этого парафина (кислотное число 166) и 600 ч. воды. Затем интенсивно перемешивают в течение 5 мин. Получают молочного вида очень тонкую дисперсию. 2. При нагревании в автоклаве до 130° и интенсивном перемешивании превращают в тонкую дисперсию 10 ч. Na-соли диизопропилнафталинсульфокислоты и 75 ч. твердого парафина в 600 ч. воды. Ф. Неволин

См. также: Автоматич. вискозиметр для суспензий 37239. Хроматографич. идентификация жирных к-т 38194. Загрязнения в деревянном масле 38176. Применение растит. масел для суппозиторов 37199. Применение глицерина в косметике 37358. Влияние душистых в-в на хранение туалетного мыла 37355. Сточные воды 36662

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

37717. Сорбит. Йонген (Sorbit. Jongen F. K. G. P.), Zucker- und Süsswaren-Wirtsch., 1957, 10, № 16, 630—632 (нем.)

Сорбит безвреден, легко усваивается, сладок на вкус, очень гигроскопичен. Его рекомендуется применять в кондитерских изделиях для диабетиков (где не может быть применен из-за гигроскопичности, заменяется маннитом), а также в качестве буфера влажности, когда получается нежелательная средняя или высокая влажность (в кол-ве 3—9% 70%-ного водн. р-ра). Начало см. РЖХим, 1958, 22941. М. Антокольская

37718. О микробиологии в сахарном производстве. Янке, Янке (Ueber die Mikrobiologie der Rübenzuckerfabrikation. Janke Alexander, Janke Rita G.), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 10, 485—490 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор различных видов инфекций и действующих при этом микробов, характеристики различных микробиологич. образований в произ-ве и методов распознавания микробиологич. заражения и способов борьбы с инфекцией. Библ. 42 назв. Г. Т.

37719. О некоторых основных вопросах очистки сока. Тот-Жига (A létisztítás néhány alapvető kérdéséről. Tóth Zsiga István), Cukoripar, 1957, 10, № 9—10, 149—155 (венг.; рез. русск., нем.)

Изложены основные условия для хорошей очистки диффузионного сока, т. е. процессы преддефекации, основной дефекации и 1-й сатурации, значение прогрессивной дачи извести на преддефекации и возврата сока 1-й сатурации в диффузионный сок в разных кол-вах. Показано влияние инвертного сахара на процессы дефекации и сатурации и определение изоэлектрич. точки. Г. Таращанский

37720. Практические мероприятия при очистке диффузионного сока. Вуков (A meszes létisztítás műveleteinek gyakorlati irányítása. Vukov Konstantin), Cukoripar, 1957, 10, № 9—10, 155—168 (венг.; рез. русск., нем.)

На основе обзора литературных данных и проведенных опытов разработаны указания о практич. мероприятиях для осуществления процессов оптимальной очистки диффузионного сока в различных условиях переработки свеклы разнообразной по качеству, в том числе подверженной порче. Полученные результаты облегчают установление новых технологич. режимов при модернизации технологич. схем. Г. Таращанский

37721. Непрерывная очистка сока на сахарном заводе Эрчи. Виг (Folytonos létisztítás az Ercsi Cukorgyárban. Vigh Albert), Cukoripar, 1957, 10, № 9—10, 176—179 (венг.; рез. нем., англ.)

Способ состоит из следующих непрерывных процессов: предварительная прогрессивная дефекация, на которую сок поступает через дозирующий аппарат (колесо), связанный с ротационным дозатором известкового молока; основная дефекация, на которую известковое молоко подают через спец. непрерывно действующие весы, работа весов взаимосвязана с кол-вом поступающего сока; сатурацию проводят в безбарбатерном противоточном сатурационном котле, принятом

в советской практике. Предусмотрена возможность возврата нефильтрованного сока 1-й сатурации. При очистке сока из здоровой свеклы применяют холодную предварительную и основную дефекации. Производственные показатели непрерывнодействующих установок для очистки сока оказались вполне удовлетворительными. Г. Таращанский

37722. **Новейшая точка зрения на химию второй (конечной) сатурации. Чигал** (Novější hlediska na chemii druhé (koncové) saturace. Číhal Karel), Listy cukrovarn., 1957, 73, № 11, 255—258 (чешск.)

Обзорная статья о развитии и последних результатах исследовательских работ по изучению процессов сатурации сахарных р-ров и сиропов. Приведены диаграммы и результаты исследований Бригель-Мюллера и теория сатурации по Джексону. Описано действие сахарозы, аминокислот, pH и прочих факторов на сатурацию искусств. сахарных р-ров и заводских сиропов. Н. Баканов

37723. **О некоторых практических вопросах очистки соков. Марбе** (A létisztítás megvalósításának néhány gyakorlati kérdése. Marbaix Marcell), Cukoripar, 1957, 10, № 9—10, 169—175 (венг.; рез. нем., англ.)

Изложены практич. мероприятия для установления оптимального режима и рационального использования оборудования для очистки диффузионного сока, в том числе правильное расположение подогревателей, обеспечивающих необходимый нагрев сока на преддефекации, и применение прогрессивной дачи извести, условия эффективной работы сатураций и обеспечивание ритмичной работы всех станций очистки сока. Даны 4 схемы перехода с периодич. на непрерывный метод работы. Г. Таращанский

37724. **Выпарные аппараты специального назначения. Часть II. Перк** (Evaporator vessels of special design. Part II. Perk Chs. G. M.), S. Afric. Sugar J., 1957, 41, № 10, 815—818 (англ.)

Описаны отдельные конструкции выпарных аппаратов системы Кестнера с укороченными трубками (3500 *мм*) и выносным сепаратором, системы Покорного с выносной поверхностью нагрева и системы Клаассена; приведены также некоторые соображения об удалении конденсационной воды и неконденсирующихся газов. Часть I см. РЖХим, 1958, 22959. Г. Бенин

37725. **Утилизация сатурационной грязи сахарного производства. I. Технология В-К мелового ила из грязи. Вашатко** (Die Verwerung des Saturations — schlammes der Zuckerfabrikation. I. Technologie der V-K Schlämmkreide. Vasátko Josef), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 11, 544—549 (нем.; рез. англ., франц.)

По предложению Вашатко — Крижан выгруженную сатурационную грязь по ленточному транспортеру подают в сборник, снабженный эксцентрич. мешалкой, где масса при добавлении воды тщательно перемешивается и затем хлорируется. Вместо газообразного хлора из баллонов можно применять хлорную известь. При постоянном перемешивании суспензия переходит в другой сборник (с мешалкой), где при интенсивном перемешивании она утончается и поступает в желоб, снабженный каскадами, в которых суспензия постепенно осаждается. Может быть применен и другой способ фракционного осаждения суспензии. Фракции осадка, пригодные для получения В-К мелового ила, поступают в 3-й сборник с мешалкой, из которого с помощью поршневого насоса меловой ил подают на фильтрацию, напр. на фильтрпресс. Отфильтрованный ил содержит 35—50% сухих в-в в зависимости от интенсивности продувания фильтрпресса воздухом. Массу, выгруженную из фильтра, вагонеткой подают в сушильную камеру, где высушивают при 50—60°. Образовавшиеся комки раздробляют и полученный мел упаковывают в мешки. Воздушно-сухой продукт содержит: $CaCO_3$ 88,8%, MgO 2,29%, органич. в-в 5,4%, прочих 3,5% на сухие в-ва; влаги 8,3%. Насыпной вес воздушно-сухого продукта 723 *г/л*. Г. Таращанский

37726. **Очистка сахарных растворов при помощи смол, не поглощающих ионы. Ашер** (Sugar purification by ion exclusion. Asher D. R.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 9, Part 1, 1465—1466 (англ.)

Степень разделения смешанного р-ра из электролита и сахара при помощи смол, не поглощающих ионов, но адсорбирующих сахара, зависит от скорости пропускания р-ра через колонку, заполненную смолой, размеров зерен смолы, объема исходного р-ра и кол-ва дивинилбензола, взятого для синтеза стирола с дивинилбензолом. Опыты со смолами (Dowex X-2, Dowex X-4, Dowex X-8), при синтезе которых применялось 2, 4 и 8% дивинилбензола, показали, что чем больший процент содержания дивинилбензола, тем быстрее происходит разделение NaCl и глюкозы из р-ра, содержащего 5% NaCl и 10% глюкозы, хотя четкость разделения ухудшается по сравнению со смолой, содержащей меньшее кол-во поперечных связей. Чем выше т-ра (25—80°), тем с большей конц-ией можно достигнуть элюат с электролитом и сахаром; хорошее разделение было также получено при различных и изменяющихся конц-иях электролита и сахара (5% NaCl и 10% глюкозы, 5% NaCl и 20% глюкозы, 2% NaCl и 20% глюкозы, 5% NaCl и 10% ксилозы, 1% аконитата и 10% сахарозы) при 80° и при применении Dowex X-4. При изучении различных смол выяснилось, что как сильнокислотные смолы в натронной форме, так и сильноосновные смолы в хлороформе одинаково успешно производят разделение сахара от электролита, чего не наблюдалось при применении слабоосновной смолы в гидрооксильной форме (Dowex 3 X-4). Смолы, не поглощающие ионов, не требуют для регенерации ни щелочи, ни к-ты — извлечение адсорбированного сахара производится водой. Г. Бенин

37727. **Определение железа в сахарных соках. Делавье** (Eisenbestimmung in Zuckersäften. Delavier Hans-Joachim), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 10, 495—496 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучен вариант колометрич. метода Тодт'а для точного определения содержания железа в сахарных соках, отличающийся тем, что к подкисленному HCl, для осветления, сахарному соку добавляют пергидроль (30%). Метод пригоден для контроля размеров коррозии не только поверхности нагрева выпарной станции, но и диффузионной установки. Приведены результаты исследования различных продуктов сахарного произ-ва. Г. Таращанский

37728. **Сравнение осаждающих белки реактивов, употребляемых при количественном определении сахаров. Шумская** (Porównanie środków odbiałczających stosowanych przy ilosciowym oznaczaniu cukrow. Szumska Maria), Roczn, Państw. zakł. hig., 1956, 7, № 2, 185—190 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследовали влияние на результаты определения сахаров в меде, вине и мармеладе реактивов, осаждающих белки, уксуснокислого свинца с NaH_2PO_4 и с Na_2SO_4 и реактива Карреза. Сахара определяли методом Фелленберга. Установлено, что наименьшая адсорбция сахаров получалась при применении реактива Карреза, являющегося самым удобным при работе. Этот реактив неустойчив, независимо от pH среды дает хлопьевидный, легко фильтрующийся осадок. M. Hulanicka

37729. **О статистических методах определения качества при приемке мелассы. Мацусита, Исикава, Ямагути** (Matsushita Shigemori, Ishi-

kawa Fujio, Yamaguchi Riyoichi), Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1957, **15**, № 4, 1—30 (японск.)

37730. **Использование отходов сахаротростниковой промышленности.** **Бустаманте** (Utilizacion de subproducios de las industrias de ia caña ʽde azucar. Bustamante Alberto), Bol. azuc. mexicano, 1956, 6, № 90, 23—29, 65 (исп.)

Багасса (Б) применяется сейчас почти только в качестве топлива. Выход Б 12% от веса сахарного тростника и в год только в Мексике получается $\sim$1 млн. *т*, а в Латинской Америке >26 млн. *т*. Средний состав Б: 46% целлюлозы, 24,5% гемицеллюлозы (пентозан), 3,5% жиров и воска, 20% лигнина и 2% кремнезема. Из Б можно изготовлять бумагу, картон и другие аналогичные продукты. Приведены данные по производительности нескольких ф-к по произ-ву бумаги и картона из Б в различных странах. Из Б получается хорошая мягкая бумажная масса, дающая хорошую смесь с твердой сосновой бумажной массой; длина волокон — минимум 8 *мм*. Из Б путем обработки ее паром под высоким давлением в присутствии H_2SO_4, HCl и H_2SO_3 можно получать фурфурол, но для постройки з-да для произ-ва фурфурола необходимо иметь 100 000 *т* Б в год. Из фильтр-пресной грязи получают воск, используемый при изготовлении крема для обуви, для натирки полов и т. д., а остаток применяют в качестве удобрения. Меласса — основной отход, используется для корма скота, произ-ва дрожжей и получения органич. к-т (уксусной, аконитовой, лимонной, молочной), ацетона, бутанола, этанола и т. д. Приведены способы их получения. Сейчас отходы используются недостаточно, но они имеют не меньшее значение, чем основное произ-во сахара. Г. Логинова

37731. **Получение глутаминовой кислоты из сепарационного щелока.** **Бенин Г. С.**, Сахарная пром-сть 1957, № 2, 50—53

Описаны методы и технологич. схема получения глутаминовой к-ты и ее моно-Na-соли из сепарационного щелока обезсахаренной мелассы и схема получения моно-Na-соли глутаминовой к-ты на з-де Джонстаун (США) обработкой щелока H_2SO_4. Описаны методы получения глутамината Ca из щелока, предварительно гидрализованного и сгущенного (методы Хоглана, пат. США 2730545. См. РЖХим, 1958, 37748). Н. Баканов

37732. **Сушка крахмала.** **Баунак** (Die Trocknung von Stärke. Baunack F.), Stärke, 1957, **9**, № 8, 143—146 (нем.; рез. англ.)

Статья по вопросам термодинамики сушки крахмала, в частности в быстроточных сушилках. Описана методика построения, на основе у-х-диаграммы водн. пара, изотермы процесса сушения. Для экономичного высушивания без вреда для качества крахмала следует процесс вести возможно быстрее про максимально допустимой т-ре, причем крахмал должен быть в тонко раздробленном состоянии, для чего сырой крахмал перемешивается с частью сухого и смесь высушивается.
Н. Баканов

37733. **Актуальные вопросы водоснабжения и обработки сточных вод в крахмальной промышленности.** Гревемейер (Akute Wasserversorgungs- und Abwasserbeseitigungs — Fragen in der Stärke-Industrie. Grevemeyer), Stärke, 1957, **9**, № 8, 151—152. Diskuss., 152—153 (нем.; рез. англ.)

Обзорная статья. Рекомендуется гидротранспортерные и моечные воды использовать многократно после отстоя и хлорирования. Экономич. выгодных способов обезвреживания соковых вод пока еще не найдено.
Н. Баканов

37734. **О получении крахмальных патоки и глюкозы по методу Кройера.** **Винклер** (Ueber die Herstellung von Stärkesirup und Glukose nach dem Kroyer-Verfahren. Winkler S.), Brauerei, 1957, **11**, № 100, 742 (нем.)

Сообщаются данные о быстром методе произ-ва крахмальных патоки и глюкозы на непрерывнодействующем, автоматизированном аппарате по схеме Кройера. Крахмальное подкисленное молоко быстро и при высоком давлении (до 20 *атм*) нагревают в 3-стенном трубчатом аппарате с 40 до 150° и затем гидролизуют в трубчатой системе при 145—160°. Импульсирующий насос и эксцентрич. расположение трубок в нагревателе обеспечивают интенсивное перемешивание крахмального молока и гидролизата. Затем гидролизат непрерывно нейтрализуют 1%-ным р-ром Na_2CO_3, выдувают в пароотделитель и, после добавки высокоактивного обесцвечивающего угля, непрерывно фильтруют. Чистый, бесцветный сироп уваривают в вакуум-аппарате. Процесс от момента подачи молока на гидролиз до выпаривания длится 3—4 мин. Многие паточные з-ды перешли на новый метод произ-ва и на 20 таких з-дах за 5 лет уже осахарено $\sim$200 000 *т* крахмала. Патока получается постоянного состава, прозрачная и бесцветная. Н. Баканов

37735. **Новый метод очистки крахмальных гидролизатов при помощи ионообменных смол. Йонг, Янсен** (Ein neues Harzreinigungsverfahren für Stärkehydrolysate. Jong G. J. de, Jansen J. S.), Stärke, 1957, 9, № 8, 147—150 (нем.; рез. англ.)

Описаны лабор. и полузаводские исследования очистки гидролизатов крахмала, полученных из низкосортного сырья. Гидролизаты эти содержат много минер. солей, азотистых в-в и гидроксиметилфурфурол. Очистка проводилась на установке, состоящей из 4 последовательно соединенных колонн, первая из которых была заполнена обесцвечивающей смолой Asmit 259, вторая катионообменником Imac C 12, третья, по емкости в 3 раза бóльшая, анионообменником Imac A 21 и 4 (контрольная) катионообменником Imac C 12. Высокая пористость смол позволила работать с большой скоростью прохождения через них гидролизатов — в час до 10 объемов по отношению к смоле. При такой скорости объемы колонн для з-да, перерабатывающего 20 *т* сырья в сутки будут: 1-, 2- и 4-я по 800 *л* и 3-я 2400 *л*. Приведены результаты работы отдельных смол, изложена теория и намечены методы регенерации смол: 1-я колонна должна регенерироваться 10%-ным р-ром NaCl, разбавленным к-той. Аминокислоты удаляются на 2- и 4-й колоннах (во 2-й колонне, при низком pH (1,3—1,6), на все они абсорбируются). Регенерацию анионообменников для очистки от аминокислот ведут щелочью. Получены удовлетворительные результаты по очистке гидролизатов и от гидроксиметилфурфурола в присутствии р-ров глюкозы. Повышение доброкачественности сиропа после очистки с 89 до 95—94 ед. должно увеличить выход кристаллич. глюкозы на 8—10%.
Н. Баканов

37736. **О крахмале багряных водорослей типа флоридей. III. Карраген, каррагенины и каррагенаты.** **Киршнинк** (Über Florideenstärken. III. Mitteilung. Carragheen, Carragheenine, Carragheenate. Kirschninck Heinz), Stärke, 1956, 8, № 10, 245-246 (нем.)

Описаны метод получения и колл. свойства каррагенатов — желеирующих продуктов, 1—2%-ные р-ры которых дают прозрачные стойкие гели. Источником их получения служат обесцвеченные и высушенные водоросли рода флоридей, носящие аптекарское название карраген. Экстракций каррагена горячей водой извлекается продукт, в результате дальнейшей хим. обработки которого возможно синтезирование различных дериватов — каррагенатов. Последние являются солеподобными соединениями Ca, Mg и других катионов с эфироподобными комплексами крахмала флоридей. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 70391. Н. Баканов

37737. Опытное производство хлоргидрата глюкозамина. Ли Чжун, Хуасюэ шицзе, 1956, № 7, 373 (кит.)

Панцыри крабов обрабатывают 2 н HCl (к-той) для удаления извести. Оставшийся после этого хитин подвергается гидролизу с помощью конц. HCl (к-ты), в результате чего получают хлоргидрат глюкозамина.

К. Черножуков

37738 К. Диффузия и состояние равновесия воды в крахмале. Фиш (Diffusion and equilibrium properties of water in starch. Fish Barry P. (Techn. Papers Food Investigat. Board Gr. Brit., № 5). London, H. M. S. O., 1957, VI, 92 pp. ill., 4 sh. 6 d.) (англ.)

37739 С. Сахар. Свекловичный сахар (Zucker. Rübenzucker). Стандарт ГДР 3070, 1956 (нем.)

37740 С. Меласса свекловичного сахара (Zuckerrübenmelasse). Стандарт ГДР 3068, 1956 (нем.)

37741 С. Сахарный кулер. Норма качества (Cukrový kulér. Norma jakosti). Чехосл. стандарт 565820. 1957 (чешск.)

37742 С. Кукурузный крахмал (Kukuřičný škrob), Чехосл. стандарт 566102, 1957 (чешск.)

37743 С. Пшеничный крахмал (Pšeničný škrob). Чехосл. стандарт 566103, 1957 (чешск.)

37744 С. Крахмалопродукты. Пудинговый порошок (Stärkeerzeugnisse. Puddingpulver). Стандарт ГДР 3200, 1956 (нем.)

37745 С. Крахмалопродукты. Порошок для соусов (Stärkeerzeugnisse. Soßenpulver). Стандарт ГДР 3201, 1956 (нем.)

37746 П. Способ получения сахара. Хингст (Verfahren zur Gewinnung von Zucker. Hingst Georg) [Friedrich Uhde G. m. d. H.]. Пат. ФРГ 59720, 07.03.57

При извлечении сахара из высушенной свекловичной стружки жидким аммиаком, после отгонки значительной части аммиака остаток экстракта смешивают с таким органич. р-рителем (ОР) или смесью ОР, которые весьма слабо растворяют сахар, но хорошо растворяют аммиак и содержащиеся в нем экстрагированные несахара. Такой ОР, состоящий из двух компонентов или более, должен образовать с выделившейся из экстракта водой азеотропную смесь. В качестве ОР могут также применяться низшие спирты или кетоны в смеси с такими углеводородами, как бензол. К аммиачному остатку экстракта и (или) к содержащему его ОР добавляют в-ва связывающие аммиак, углекислоту, сернистый ангидрид или формальдегид. Лучшим ОР, плохо растворяющим сахар, является ацетон с 10% воды, который растворяет при 20°—0,35%, а при кипении только 0,5% сахара; смесь 2 ч. метилового спирта и 3 ч. ацетона с 10% воды растворяет при 20° 1,07% и при кипении 3,03% сахара; смесь метилового спирта с бензолом растворяет при 20° 0,08%, а при кипении 0,2% сахара. Дана таблица растворимости сахара в различных ОР.

Г. Таращанский

37747 П. Непрерывнодействующий диффузионный аппарат. Оже (Appareil diffuseur continu. Oger Marcel). Франц. пат. 1125789, 07.11.56

Прицип действия диффузора (Д) состоит в толчкообразном движении подлежащей экстрагированию массы в одном направлении и движении экстрагирующей жидкости в противоположном направлении при помощи насоса или благодаря разнице манометрич. давления. Конструкция Д характеризуется: спиралеобразной трубой, обвитой вокруг барабана и плотно соединенной своими концами с 2 гибкими шлангами, из которых один связан с трубой, идущей от дна загрузочного чана, а 2-й конец соединен с системой труб, внутри одной из которых помещен створчатый клапан, действующий по инерции, или механизированный вентиль; Д снабжен отжимающим шнеком, низ которого соединен трубой с насосом, подающим р-ритель через механизированный вентиль в трубу, по которой двигается экстрагируемый материал, но в направлении, противоположном направлению толчков. Импульсы для продвижения экстрагируемого материала создаются толчками от пружины, сжимаемой кулачковым приспособлением, на валу мотора; аплитуда импульса регулируется в зависимости от плотности перерабатываемого материала. Возможность соприкосновения экстрагируемого материала с воздухом исключена на протяжении всего проходимого им пути. На трубопроводе, связанном с насосом, при выходе из аппарата на шнек установлен 2-й механизированный вентиль, открывание и закрывание которого противоположно таковым первого вентиля.

Г. Таращанский

37748 П. Извлечение глутаминовой кислоты на свеклосахарных заводах. Хоглан (Recovery of glutamic acid. Hoglan Forest A.) [International Minerals & Corp.]. Пат. США 2730545 10.01.56

При извлечении сахара из мелассы свеклосахарных з-дов известковой или бариевой сепарацией, после осаждения и отделения сахарата, в фильтрате (Ф), содержащем ~3% сухих в-в, кроме прочих несахаристых в-в находятся соли глутаминовой (I) и пироглутаминовой ($C_4H_6ON \cdot COOH$) к-т; из пироглутаминовой к-ты путем гидролиза может быть получена также I; в зависимости от условий произрастания свеклы изменяется натуральная щелочность мелассы и соотношение кол-в указанных к-т в ней. Обработкой фильтрата CO_2 удаляют избыток CaO и щелочность обусловливается только растворимыми гидроокисями Ca, K и Na. Предлагается несколько вариантов для извлечения I; Ф концентрируют до 55—80% сухих в-в, I кристаллизуется и затем отделяется из концентрата. Варианты: до конц-ии проводят гидролиз Ф 24—120 час. при 55—95° (или 24—72 часа при 75—95°, или 24—78 час. при 55—75°); конц-ию Ф ведут до 65—75% сухих в-в. Ф подвергают гидролизу 24—120 час. при 55—95°, выпаривают до 55—80% сухих в-в, после чего нейтрализуют (возможно неорганич. реагентом, образующим с Ca нерастворимое соединение, отделяемое от р-ра), добавляют метанол в кол-ве, достаточном для осаждения глутамата кальция (II), который отделяют от концентрата, отделенный II растворяют в воде, осаждают и отделяют из р-ра Ca и затем извлекают I. Полученный с з-дов западной части США Ф подвергают гидролизу при хранении при 55—95° в течение 24—48 час., сгущению под вакуумом при 50—70° до содержания 65—75% сухих в-в, сатурации, отделению нерастворимых кальциевых соединений, снижению pH р-ра до 4,5—5,5, отделению выпавших неорганич. солей, снижению pH р-ра до 2,5—3,5 и извлечению I путем кристаллизации или после сгущения Ф до 65—75% сухих в-в, р-цию доводят до 9,0—9,5 pH, добавляют метанола до выпадения II, отделяют II и растворяют II в воде, осаждают и отделяют Ca, находящийся в р-ре, снижают pH р-ра до 2,5—3,5 и извлекают I путем кристаллизации.

Г. Бениг

37749 П. Процесс приготовления сахаров с молочной кислотой. Бод (Process of preparing lactated sugars. Bode Harold E.). Пат. США 2762710, 11.09.56

Получение р-ров сахаров с молочной к-той, содержащих малое кол-во воды, состоит в приготовлении кислого крахмального гидролизата, нейтрализации его, отделении осадков центрифугированием, в охлаждении до необходимой т-ры, засеве разб. р-ра сахаров культурой молочнокислых бактерий и в сбраживании на ⩾20%. Полученный р-р сахаров и молочной к-ты подвергают дефекации, очистке, осветлению углем и сгущению. Гидролиз крахмала может проводится как до степени получения обычной патоки, так и до осахаривания >80%. В последнем случае смесь сахаров и

молочной к-ты получают в твердом виде сгущением до 45° Be', охлаждением до 54° и кристаллизацией при ~20° с внесением затравки кристаллов глюкозы. Пример: суспензию кукурузного крахмала 22° Bé, подкисленную HCl до pH 1,7, гидролизуют в автоклаве при 150° до образования 22% декстрозы, 21% мальтозы и 57% декстринов. Гидролизат нейтрализуют содой до pH 4,8, осадок удаляют центрифугированием, разводят стерильной водой до содержания 10% сухих в-в и охлаждают до 50,6°. После добавки ~12% питательных белковых в-в сбраживают молочнокислыми бактериями 12 час. при 50°. Образующуюся в процессе брожения молочную к-ту связывают известью, а после окончания лактат разлагают H_2SO_4; смесь сахаров, декстринов, $CaSO_4$ и других примесей нагревают до 76,7°, фильтруют, осветляют и сгущают. Механич. смесь содержит 20% молочной к-ты, 14% декстрозы, 13% мальтозы и 53% декстринов. Для получения гидролизата с 85% декстрозы берут крахмальное молоко плотностью 12° Bé. После описанной обработки и брожения гидролизата закристаллизованная твердая смесь содержит 11% воды, 17% молочной к-ты, 61% декстрозы, 9% полисахаридов и 2% неорганич. и белковых в-в. Продукты, получаемые по этим способам, применяют в пищевой пром-сти при изготовлении кондитерских изделий в качестве заменителей пищевых к-т. Н. Баканов

37750 П. **Метод и приспособление для подавления пенообразования при обработке суспензий, содержащих растворимые белки и воздух, в особенности из измельченного и отситованного картофеля. Дейксман, Фонтейн** (Verfahren und Vorrichtung zur Schaumbekämpfung bei Behandlung von Suspensionen, die auflösbares Eiweiß und Luft enthalten, insbesondere von geriebenen und gesiebten Kartoffeln. Dijksman Cornelius, Fontein Freerk Jan) [Stamicarbon N. V.]. Пат. ФРГ 927980, 20.05.55

Пеногашение в суспензиях картофельного крахмала, содержащих растворимый белок и воздух, осуществляют в 2 ступени: отделенную на 1-й ступени грубую пену в вертикальном открытом сосуде отводят через переливное кольцо 1-го сосуда и уничтожают спец. вентилятором. Тонкую пену, отделяемую в 2-м, замкнутом сосуде, частично подавляют, орошая чистой водой, и уничтожают в вакуум-приемнике, где поддерживают при помощи вакуум-насоса давл. 0,9 *ата*. 1 $м^2$ поперечного сечения сосудов пропускает в 1 час крахмального молока в 1-м сосуде 80—120 *гл* и во 2-м 20 *гл*. Соотношение поперечных сечений этих сосудов должно быть в пределах от 1 : 5 до 1 : 6. Высота пространства для сбора пены в обоих сосудах должна быть ≥ 2,0 *м*, лучше 2,5 *м*. Поступление и отвод крахмального молока в 1-й сосуд производится в нижнюю его часть, под сетку, сверх которой собирается грубая пена. Установка для пеногашения включает центробежные насосы, трубопроводы, сборники и арматуру. Дана схема установки. Н. Баканов

См. также: Колич. определение углеводов хроматографией 13225Бх. Быстр. метод определения крахмала в тыкве 13298Бх. Определение амилазы в сыворотке 13406Бх. Исследование поглощения иода амилазой 35971. Получение рибофлавина из с. х. отходов 37192. Выделение глутаминовой к-ты 37257. Изучение воска сахарного тростника 13890Бх. Террасные центрифуги 36451. Коррозия аппаратуры в произ-ве пектина 36575

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

37751. **Быстрое определение стойкости прессованных дрожжей. Гужинская** (Szybkie oznaczanie trwałości drożdży prasowanych. Górzynska Jadwiga), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 8, 362—363 (польск.)

Производственная проверка подтвердила правильность ранее разработанного метода быстрого определения стойкости прессованных дрожжей (ПД) (РЖХим, 1957, 53172), основанного на том, что стойкость ПД убывает с повышением содержания аминного N и снижением содержания гликогена в ПД. Рекомендуется массовое внедрение метода в пром-сть, применяя, однако, выработанные для каждого з-да предельные показатели содержания аминного N и гликогена в соответствии с предварительными данными сопоставимых определений стойкости заводских ПД описанным и стандартным методами в течение нескольких месяцев. Г. Ошмян

37752. **Выращивание дрожжей на ацетонобутиловой барде. Снаглевская** (Hodowla drożdży na wywarze po fermentacji acetonowo-butanolowej. Snaglewska J.), Acta microbiol. polon., 1957, 6, № 1, 87—98 (польск.; рез. англ.)

Лабораторными опытами выявлены оптимальные условия выращивания кормовых дрожжей (КД) на ацетонобутиловой барде (АБ). В случае предварительного осветления АБ известью наилучшие показатели по выходу КД и содержанию в них белка получены при добавлении в осветленную АБ 300 *мг/л* $(NH_4)_2HPO_4$ и 1 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$, а в случае осветления АБ суперфосфатом (0,15% по объему АБ) потребовалось добавление 1—1,15 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$. Оптимальный pH среды для выращивания КД колеблется в пределах 5—6. Уточнить значение оптимального pH возможно только в производственных условиях. Длительность выращивания КД — 12 час. Из испытанных рас дрожжей наилучшие показатели дали *Torulopsis* и *Candida*, однако первые хуже центрифугируются и сушатся. Выход сухих КД составляет 3—4 *г/л* АБ. Установлено, что в результате выращивания КД достигается снижение степени загрязнения АБ на 40—50%. Г. Ошмян

37753. **Возможности снижения потерь крахмала солода. Лосякова Л. С.**, Спирт. пром-сть, 1957, № 4, 14—16

Показано, что общее кол-во растворившегося крахмала ячменного солода при подваривании солодового молока меньше, чем без подваривания, а для просяного солода одинаково в обоих случаях. Более полное растворение крахмала (98,8% для ячменного и 92,5% для просяного солода) достигается при термич. обработке нерастворимого осадка и использовании экстракта солодового молока для осахаривания. Для снижения потерь ферментов при разделении на фильтр-прессах солодового молока на экстракт и нерастворимый осадок предлагается вытеснять жидкость, остающуюся в рамах фильтр-пресса, сжатым воздухом. Этим сохраняют ферментативную активность солодового молока на 94—96%. А. Емельянов

37754. **О новом методе определения выхода спирта из зернового сырья. Фрей, Хоппе** (Zur Kenntnis der Alkoholergiebigkeitsbestimmung in Cerealien. Über eine neue Methode zur Bestimmung der Alkoholergiebigkeit. Frey A., Hoppe W.), Branntweinwirtschaft, 1957, 79, № 22, 485—491 (нем.)

На основе результатов исследования влияния на выход спирта факторов продолжительности разваривания, давления при разваривании, значения pH среды при разваривании и брожении, качества и кол-ва засевных дрожжей разработан усовершенствованный метод определения выхода спирта из зернового сырья и условного содержания крахмала в нем. В колбе Эрленмейера на 750 *мл* тщательно смешивают 25 *г* тонкоразмолотой пробы зерна с 300 *мл* воды, добавляют 10 25%-ной HCl, выдерживают в автоклаве 30 мин. при 118°, охлаждают, доводят 40%-ным NaOH до pH

5,4, вносят ~20 *мл* дрожжевого молока из 5 *г* прессованных дрожжей, выдерживают 2,5 суток при 30°, от зрелой бражки отгоняют ~220 *мл*, которые нейтрализуют 0,1 н. NaOH по фенолфталеину и отсюда отгоняют ~100 *мл* в мерную колбу на 100 *мл*, доводят водой до метки и определяют содержание спирта пикнометрич. методом. Содержание крахмала в исследуемом зерне высчитывают умножением полученного выхода спирта на 1,6, так как средний выход спирта на хорошо работающих з-дах ФРГ составляет 62,5 *л* безводн. спирта из 100 *кг* перерабатываемого крахмала. Получаемый по описанной методике выход спирта более точен и несколько выше, чем по принятой методике инверсии в кипящей водяной бане и большей конц-ии HCl. Приведены хроматограммы качеств. изменения состава сахаров зерна в зависимости от условий разваривания. Г. Ошмян

37755. **О равновесном состоянии системы этиловый спирт — вода при атмосферном давлении. Аношин И. М.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 93—97

Экспериментально показано, что охлаждение непрерывно возвращающегося в кипятильник конденсата обеспечивает получение более точных показателей равновесного состояния фаз жидкость — пар системы этанол — вода в условиях динамич. метода, чем возвращение неохлажд. конденсата. Приведены полученные показатели равновесного состояния фаз жидкость — пар для интервала крепостей спирта 1,2—87,0 вес.%. Г. Ошмян

37756. **О некоторых показателях перегонки водно-спиртовых смесей. Фалькович Ю. Е.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 99—100

Рассмотрены различные режимы перегонок водно-спиртовых р-ров в условиях сохранения постоянной крепости спирта на всем протяжении сгонки и в условиях непрерывного снижения ее в ходе сгонки. Применительно к условиям перегонки показаны изменения коэф. испарения и укрепления паров и флегмового числа и выведены ф-лы зависимости между кол-вом перегоняемой жидкости в кубе, ее составом и составом выделяющихся из нее паров. Перегонка при постоянной крепости спирта отгона экономически целесообразна только при флегмовом числе $\leqslant 5$, в противном случае возрастает расход тепла на перегонку. Г. Ошмян

37757. **Определение диацетила в спирте. Сало, Суомалайнен** (Die Bestimmung des Diacetyls im Sprit. Salo Tapio, Suomalainen Heikki), Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Fersch., 1957, 106, № 5, 367—372 (нем.)

Разработана методика определения 0,3 *мг/л* диацетила (I) в спирте. К 10 *мл* исследуемого спирта добавляют 30 *мл* реактива (P) (2,5 *г* 2,4-динитрофенилгидразина размешивают 1 час с 160 *мл* HCl уд. в. 1,19, добавляют 840 *мл* воды, размешивают 2 часа и фильтруют), через 3 часа добавляют 50 *мл* свободного от карбонильных соединений безводн. спирта (II), выдерживают при периодич. помешивании 15 мин., фильтруют через стеклянный фильтр, дважды ополаскивают стакан и фильтр 5 *мл* II, трижды промывают осадок на фильтре 5 *мл* II, отсасывают II досуха, растворяют осадок очищ. с помощью KOH пиридином (III), отсасывают, многократно ополаскивают фильтр III, фильтрат собирают в мерную колбу на 25 *мл*, доводят до метки III, 10 *мл* этого р-ра смешивают с 1 *мл* этилендиамингидрата, через 18 час. измеряют экстинкцию р-ра спектрофотометром Бекмана модель B при 530 *mμ* и определяют содержание I по калибровочной кривой. При содержании I 3—12 *мг/л* берут 3 *мл* спирта, 9 *мл* P и 15 *мл* II. Наличие в исследуемом спирте ацетальдегида < 300 *мг/л* не отражается на результатах определения I. При наличии ацетальдегида > 300 *мг/л*, а I > 12 *мг/л* необходимо предварительно соответственно разбавить II исследуемую пробу. Приведены калибровочные кривые, расчетные ур-ния, характеристика стеклянного фильтра и теоретич. обоснование разработанной методики. Г. Ошмян

37758. **Влияние различных концентраций сивушного масла на результаты определения спирта пикнометром или спиртомером. Брау** (The effect of the presence of different concentrations of fusel oil on the determination of alcohol by picnometer and hydrometer. Brau Herminio M.), J. Agric. Univ. Puerto Rico, 1957, 41, № 2, 140—145 (англ.; рез. исп.)

Исследованием спирт. р-ров с заведомо известным содержанием спирта (I) и очищ. сивушного масла (СМ) выявлено наличие расхождения между видимой крепостью I, определяемой пикнометром или спиртомером. Отмеченное расхождение возрастает с повышением конц-ии СМ и крепости I при низких конц-иях I и снижается с повышением крепости I после достижения определенного максимума. Приведены эксперим. данные для р-ров с конц-иями СМ от 0,2 до 30% и крепости I от 10 до 90 об.% при 15,5°, а также диаграмма для вычисления поправок к видимой крепости I, определяемой пикнометром или спиртомером, в зависимости от конц-ии СМ в анализируемом р-ре. Поправки к видимой крепости I при содержании 0,2 *г*/100 *мл* СМ составляют 0, при 0,5 0,2—0,4%, при 1 0,8—1,2, при 2 1,7—2,3%, при 4 4—4,7%, при 10 10,6—12,6%, при 20 20,9—24,4%, при 30 31,3—34,8% I. Г. Ошмян

37759. **Высококипящие компоненты сивушного масла. Болс, О'Коннор, Райли** (High boiling substances present in fusel oil. Boles W. E., O'Connor N. J., Riley F. T. Scient. Proc. Roy. Dublin Soc., 1956, 27, № 5, pp. 69—73) (англ.)

Из высококипящих фракций ирландского сивушного масла перегонкой с паром и на колонках выделены и идентифицированы каприловая (0,29%), каприновая (0,59%) и лауриновая (0,04%) к-ты, эфиры капроновой (0,034%) и каприловой (0,034%) к-т, этилкапрат (0,4%), этиллаурат (0,2%), изоамилкаприлат (0,17%), изоамилкапрат (1,2%), изоамиллаурат (0,23%), изоамилмиристат (0,12%), изоамилпальмитат (0,1%). Г. Молдованская

37560. **Контроль производства CO_2 в цехах спиртовых заводов. Тонн** (Produktionsmengen- und Ausbeutewirkungsgrad-Überwachung in CO_2-Fabriken des Gärungsgewerbes. Tonn Hans), Branntweinwirtschaft, 1957, 79, № 22, 491—492, 494 (нем.)

Описаны методы весового и объемного учета CO_2 при произ-ве жидкой и твердой CO_2 из газов спиртового брожения. Г. Ошмян

37761. **Удаление накипи из выпарных аппаратов паточно-спиртовых заводов. Барта, Антони, Грдый, Роса** (Odstraňování inkrustací z odpařovacích těles v melasových lihovarech. Barta J., Antony K., Hrdý M., Rosa M.), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 10, 223—224 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Рекомендуют удалять накипь из выпарных аппаратов паточно-спиртовых з-дов кипячением 3,5%-ного р-ра молочной к-ты (из отработанной или технич. 30—50%-ной к-ты) в течение 1—3 час. Если накипь не отстает, ее необходимо немедленно стереть со стенок, не допуская ее затвердения при высыхании. Г. Ошмян

37762. **Примеси в водках, методы их определения и результаты анализов. Геррейру-ди-Лусена** (Componentes secundarios dar aguardentes. Metodos det determinacaoresultados analiticos e algxumas consideracoes. Guerreiro de Lucena Vini-

cius), Brasil acucareira, 1957, 49, № 2, 81—92 (порт.)

Специфический для разных водок вкус имеют только продукты перегонки из простых кубов на голом огне, но не продукты перегонки на колонных аппаратах. Найдено содержание примесей: летучих к-т, эфиров, альдегидов, фурфурола и высших спиртов в продуктах простой гонки — 0,41%, считая на 100%-ный спирт, а в продуктах перегонки на колоннах — 0,19—0,22%. Описаны колориметрич. методы определения примесей. К. Герцфельд

37763. **Исследования осадка, выпадающего в сакэ. I. О выделении осадка и его компонентов. Хори, Иноуэ, Мацуба** (Hori Ichiro, Inoue Nobuaki, Matsuba Yutaka), Хакко кагаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1957, 35, № 9, 333—336, 31 (японск.; рез. англ.)

Химический состав осадка сакэ изучали после его очистки к-той, щелочью, диализом и лиофилизацией. Осадок состоял в основном из полисахаридов (30—55%), белков и небольшого кол-ва других компонентов. В составе белков обнаружены ~10 аминокислот. Накопление цистина связано с торможением синтеза никотиновой к-ты и рибофлавина, образованию которых способствует добавление в среду пуринов и *l*-аргинина, *dl*-валина или глицина. Г. Ошмян

37764. **О производстве этилацетата дрожжевым брожением. (I). Улетучивание и диссимиляция эфиров, образуемых при этилацетатном брожении. Баба, Хаяси** (Baba Tameji, Hayashi Mitsunori), Хиросима дайгаку когакубу канкю хококу, Bull. Fac. Engng, Hirochima Univ., 1957, 6, № 1, 15—19 (японск.; рез. англ.)

Потери образующегося этилацетата (I) за 24 часа брожения при 25° в 100-*мл* колбе Эрленмейера с ватной пробкой составляют в результате улетучивания 30~40% при конц-ии I < 600 *мг*%; в результате диссимиляции дрожжами 20~25% при конц-ии I в пределах 800 ~ 1000 *мг*%, причем это явление имеет место в основном после израсходования сахаров и этанола, добавляемых в среду в качестве источника углерода для дрожжей. Г. Ошмян

37765. **Пивоварение. Уитли** (Brewing. Whitley W. A.), Food Manufacture, 1958, 33, № 1, 18—21 (англ.)

Ежегодный обзор н.-и. работ за 1957 г. по вопросам: ячмень и хмель, методы анализа, механизация произ-ва, применение металлич. бочек, микробиология пива и методы контроля произ-ва, свойства пены. А. Емельянов

37766. **Заметки по пивоварению и соложению.** (Brewing and malting notes. Brettanomyces), Brewers' J. (Engl.), 1957, 93, № 1107, 563—564 (англ.)

Краткий обзор о культуре хмеля и о вредных бактериях, общих для пива и сидра. А. Емельянов

37767. **Предварительная оценка качества пивоваренного ячменя урожая 1957 г. Квасеборский** (Pierwsza ocena jakości jęczmienia browarnego ze zbiorów 1957 R. Kwasieborski Stanisław), Przegl. zboż.-młynarski, 1957, 1, № 6, 2—3 (польск.)

Данные об ячмене различных областей ПНР с характеристикой метеорологич. условий во время вегетационного периода. Я. Штейнберг

37768. **Выбор сортов пивоваренного ячменя для производства диастатического солода. Ольбрехт, Долежалова** (Výběr odrůd sladovnických ječmenů pro výrobu speciálních diastatických sladů. Olbrecht Miroslav, Doležalová Alice), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 11, 243—247 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

В результате технолгич. сортоиспытания (в лабор. и производственных условиях) установлено, что лучшими по диастатич. активности в Чехословацкой республике являются ячмени Каштицкий, Детеницкий, Богатыр и Ратборжский. Из этих сортов ячменя получают спец. диастатич. солод. А. Емельянов

37769. **Ускоренный метод определения способности к прорастанию ячменя. Бишоп** (Ultra — rapid method for measurement of the germinative capacity of barley grain. Bishop L. R.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 6, 516—520 (англ.)

Половинки зерна обрабатывают 0,3%-ным р-ром хлористого 2-*n*-йодофенил-3-*n*-нитрофенил-5-фенилтетразола (I). Для ускорения проникновения I в зерна их выдерживают 3—4 мин. в вакууме, а затем снова впускают воздух. Окрашивание живой ткани в яркоалый цвет происходит при этом мгновенно. Мертвая ткань не окрашивается. Сравнение с методом определения прорастаемости в голых зернах дало близкие результаты при прорастаемости ~ 100%. При снижении степени прорастаемости совпадение нарушается, но это не имеет практич. значения. Метод дает правильную оценку снижения прорастаемости сырого или старого ячменя. А. Емельянов

37770. **Ячмень и хмель урожая 1957 г. в Бельгии. Исебарт** (Les orges et les houblons de la recolte 1957 en Belgique. Isebaert), Petit j. brasseur, 1957, 65, № 2670, 735—736 (франц.)

Приведены данные метеорологич. условий произрастания и качеств. оценки хмеля из двух районов. Рекомендуется новый кондуктометрич. способ определения гумулона непосредственно в зеленом хмеле с одновременным определением влажности. В. Платонова

37771. **Солод и качество пива. Кауэрт, Эммери** (Le choix du malt et les qualités de la bière. Kauert G., Emmery W.), Brass. et malter. Belg., 1957, 7, № 4, 161—164 (франц.)

Особенности вкуса определенных сортов пива обусловлены в значительной степени качеством солода и составом воды. Нельзя, напр., получить пильзенское пиво хорошего качества, если солод не будет обеспечивать хорошую ценность и светло-желтый цвет, мягкую горечь пива и пр. При выборе солода для произ-ва пива обращают внимание на влажность, экстрактивность, цвет, число Кольбаха. Для получения пива с высокой степенью сбраживания необходимо использовать высокоэкстрактивный солод с хорошей диастатич. силой. Число Кольбаха, показывающее отношение растворимых азотистых в-в сусла к общему кол-ву азотистых в-в в солоде, не всегда характерно, особенно при повышенных кол-вах общего азота. Высокое содержание азота в солоде имеет двоякое значение: оно обеспечивает хорошую сбраживаемость и, следовательно, стабильность пива, и способствует получению пива с мягким вкусом и хорошей пенистостью. При выборе солода следует обращать внимание на подробную характеристику его по отдельным показателям и подбирать его в соответствии с особенностями сорта изготовляемого пива. В. Платонова

37772. **Характеристика хмеля. VII. Состав эфирных масел хмеля. Говард, Слейтер** (Evaluation of hops. VII. Composition of the essential oil of hips. Howard G. A., Slater C. A.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 6, 491—506 (англ.)

Комбинированный анализ эфирных масел большого кол-ва образцов хмеля с помощью газово-жидкостной и адсорбционной хроматографии показал, что на состав масла влияют многочисленные факторы, включая сортность хмеля, условия его роста и обработки шишек после сбора. Усушка и порча при хранении являются главной причиной потери наиболее летучих компонентов масла. Последнее можно фракциониро-

вать на углеводородную и окисленную фракции, состав которых определяется различными факторами. Кол-во мирцена и гумулена в углеводородной фракции находится между собой в обратно пропорциональной зависимости и находится в соотношении с содержанием α- и β-кислот хмелевых смол. Эти результаты обсуждены с точки зрения биосинтеза. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 62406. А. Емельянов

37773. Дальнейшие исследования содержания тяжелых металлов в хмеле в связи с вирусным заболеванием (nettlehead). Хадсон (Further observations on the heavy metal content of hip plants in relation to nettlehead. Hudson J. R.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 6, 488—490 (англ.)

Подтверждены ранее сделанные наблюдения о том, что имеется связь между заболеванием хмеля (nettlehead) и повышенным содержанием в почве тяжелых металлов. См. РЖХим, 1957, 36255. А. Емельянов

37774. Использование гумулона и когумулона в пивоварении. Говард, Слейтер (Utilization of humulone and cohumulone in brewing. Howard G. A., Slater C. A.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 6, 478—482 (англ.)

Изучение степени использования гумулона, когумулона и их изомеров показало, что потери этих в-в при варке пива могут быть отнесены за счет различной их растворимости и адсорбции на хлопьях денатурированного белка при варке сусла. А. Емельянов

37775. Происхождение, производство, свойства и использование в пивоварении бактериальных препаратов α-амилазы. Вайан (L'origine, la fabrication, les proprietés et l'utilisation en brasserie de l'alpha-amylase bacterienne. Vaillant J. M.), Bull. Assoc. anciens étudiants brasserie Univ. Louvain, 1957, 53, № 4, 221—251 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 73168.

37776. Пластинчатый пастеризатор. Дёйс (La pasteurisation sur plaques. Duys Roger), Brass. et malter. Belg., 1957, 7, № 3, 105—107 (франц.)

Установка для пастеризации пива состоит из пластинчатого теплообменника, насоса с мерником для пива, установки для горячей воды, компрессора для охлаждения и танка для дезинфицирующего р-ра. Пластинчатый обменник состоит из трех секций: в центральной — протекает с одной стороны пастеризованное пиво, с другой — непастеризованное; в секции пастеризации с одной стороны идет горячая вода, с другой — пиво, которое нагревается до 67—70° и находится при этой т-ре 30 сек.; в третьей секции происходит охлаждение пастеризованного пива до т-ры розлива. Пиво нормального брожения, смешанное с пивом спонтанного брожения, после пастеризации на таком пастеризаторе имело стойкость от 30 до 60 суток. Вкусовые качества сохранялись полностью, отмечалась лишь несколько большая мягкость вкуса. На конгрессе Европейской пивоваренной конвенции в Баден-Бадене сделано сообщение о хороших результатах применения пластинчатых пастеризаторов пива. Напр., после пастеризации сепарированного пива, от партии в 90 000 *гл* были отобраны 4212 бутылок пива, которые сохранялись при 25° в течение 60 дней (только 3 бутылки пива испортились). Пастеризация пива на пластинчатых пастеризаторах для малых и средних пивоваренных з-дов представляет большой интерес. О. Платонова

37777. О газообмене на поверхности раздела фаз применительно к условиям бутылочного розлива пива. Тонн (Stoffaustausch an Phasengrenzflächen, insbesondere im Hinblick auf die Flaschenfüllung. Tonn H.), Wiss. Beilage «Brauerei», 1957, 10, № 11, 131—139 (нем.)

Применение законов кинетич. теории газов и хим. термодинамики, для обоснования условий стабильности растворенной в пиве CO_2 и выяснения причин поглощения пивом O_2 из воздуха. П. Буковский

37778. Измерение пеностойкости пива. Рудин (Measurement of the foam stability of beers. Rudin A. D.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 6, 506—509 (англ.)

Исследовано разрушение пены, образованной в строго определенных условиях продувания CO_2 через пиво, в частности вопрос о кол-ве жидкости, отделяющейся от пены. Найдено, что зависимость логарифма объема жидкости от времени разрушения пены может быть использована для характеристики пеностойкости. А. Емельянов

37779. Применение тепла в пивоварении. Бродбент, Меррей (Heat utilization in breweries. Broadbent S. R., Murray M. V.), J. Inst. Fuel, 1955, 28, № 175, 383—392 (англ.)

37780. Современные методы производства вина. Кох (Modern Methoden der Weinbereitung. Koch J.), Umschau, 1957, 57, № 18, 564—566 (нем.)

Описаны методы обработки ординарных вин, составляющих 80% произ-ва вина, для достижения необходимой розливостойкости. Немецкие вина особенно в неблагоприятные годы бывают высококислотными. Для достижения стабильности рекомендуют охлаждение вина или обработка анионитами, избирательно извлекающими к-ты. В одном из случаев было удалено 45% винной к-ты, 23% яблочной, 23% лимонной и только 9% летучих к-т. Обработка вина катионитами находится в стадии обсуждения. Для удаления тяжелых металлов рекомендуют желтую кровяную соль. Для достижения стабильности от белковых помутнений применяют обработку бентонитом или кратковременную тепловую обработку, при которой денатурируется часть белков. В этом случае вино после обработки остается более полным. Белки вин содержат аминокислоты: аланин, аргинин, аспарагиновую к-ту, цистин, глутаминовую к-ту, глицин, гистидин, изолейцин, лейцин, лизин, метионин, орнитин, фенилаланин, пролин, серин, треонин, тирозин, валин. Среди свободных аминокислот вина встречаются те же аминокислоты за исключением цистина. Кроме того, обнаружена γ-аминомасляная к-та, которой нет в белках сусла и вина. Как показывает электрофорез, природа белков, ответственных за помутнение, зависит от сорта вина. Дозы сульфитации твердо не установлены, однако они не должны превышать 50 *мг/л* свободного SO_2 и 200 *мг/л* общего. Для достижения биологич. стабильности рекомендуется стерильный розлив. И. Скурихин

37781. Технология вина. Филлипс (Technology of wine. Phillips I. K. T.), Canad. Bever. Rev., 1957, 27, № 3, 38, 40, 42, 44, 47 (англ.)

Описаны история произ-ва и технология приготовления вин в Канаде, где выращивают как европейские, так гибридные сорта винограда. При приготовлении портвейнов и хересов крепостью 18—20,2% широко применяется охлаждение до т-ры —6°, нагревание до +60° в течение одного месяца с последующей выдержкой в бочках. Перед розливом тройная фильтрация. В Канаде 100-балльная шкала оценки: прозрачность 10, цвет 15, букет 25, вкус 50. И. Скурихин

37782. Разница между натуральными и подсахаренными винами и определение содержания спирта, образовавшегося путем брожения. Ребелейн (Unterscheidung naturreiner von gezuckerten Weinen und Bestimmung des natürlichen Alkoholgehaltes. Rebelein H.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch., 1957, 105, № 5, 403—420 (нем.)

Исследовано 100 образцов заведомо натуральных виноградных вин разного происхождения и возраста и 29 образцов вин подсахаренных для определения

в них соотношения между содержанием этилового спирта, бутиленгликоля и глицерина. Определение этанола по глицерину по отношению 8 : 100 дало 53 совпадения из 100 с данными прямого определения с колебанием в ±5 *г/л*. Принимая содержание бутиленгликоля в вине пропорциональным квадрату содержания этанола, определение этанола по бутиленгликолю совпадало в 61 случае из 100 с действительным содержанием с тем же пределом колебаний. Можно количественно изобразить механизм брожения вина в соответствии с законом действия масс ф-лой (глицерин × бутиленгликоль): этанол$^3 = K$. Эта величина постоянна в очень узких пределах. Для натуральных вин она равна $8 \cdot 10^{-6}$. Если она выше, дело идет о качеств. винах, винах из винограда с высоким содержанием сахара и т. д. Если K ниже нормы, то дело идет о подсахаренных винах. Кроме определения натуральности вин, предлагаемая ф-ла дает возможность определять содержание в винах спирта, образовавшегося путем брожения с большей точностью, чем только по содержанию глицерина или бутиленгликоля.
Н. Простосердова

37783. **Калий и винный камень в винах. Уайзман** (Potassium and cream of tartar in wines. Wiseman W. A.), Chemistry and Industry, 1955, № 22, 612—617 (англ.)

37784. **Виноделие в Венгрии. Геров** (Винарството в НР Унгария. Геров Стоян Ив.), Лозарство и винарство, 1957, 6, № 3, 53—58 (болг.)

Принятая в ВНР технология приготовления столового вина не отличается от принятой в СССР. Для приготовления десертных вин типа Токай используют сорта Фурминт, Гарс Левелю, Мускат Люнель, которые должны быть подвергнуты действию Ботритис цинереа. Рассмотрена технология приготовления Токая самородного и Асу. В ВНР налажено произ-во шампанского бутылочным методом. И. Скурихин

37785. **Характеристика вина Итальянской рислинг, выпускаемого предприятиями Воеводины. Шупица, Даничич** (Karakteristike vina talijanskog rizling sa područja Vojvodine. Šupica Milan, Daničić Mihailo), Poljopr. Vojvod., 1957, 5, № 7-8, 64—71 (сербо-хорв.)

Исследован 21 образец Итальянского рислинга из Воеводины. Образцы имели уд. в. 0,9891—0,9969, содержали спирта 11,83—15,05 об.%, в *г/л*: спирта 93,4—118,8, общего экстракта 18,0—42,5, сахара 1,4—9,6, титруемых к-т 3,8—7,6, летучих к-т 0,36—1, нелетучих к-т 3,3—6,9, общая кислотность 1,0-3,1, золы 1,33—3,91, фосфорной к-ты (PO_4) 0,25—0,8, таннина 0—0,79, в *мг/л*: SO_2 свободного 3,84—28,16, общего 25,6—225,28 и имели щелочность в *мл* н. NaOH 13,8—35,4 и pH 2,91—3,68. Г. Новоселова

37786. **Способ десульфитации виноградного сусла. Штюрк** (Versuche zur einfachen Entschwefelung von Traubenmosten. Stührk A.), Dtsch. Wein-Ztg, 1957, 93, № 14, 219—221 (нем.)

1000 *л* сока, содержащего 550 *мг/л* SO_2, нагревают до 30°, при перемешивании добавляют 5 *кг* сухого льда (для перемешивания при помощи CO_2) и через сутки начинают постепенно добавлять дрожжи. Таким образом удалось 16000 *л* сусла сбродить за 4 недели.
Н. Токмачева

37787. **Бактерии яблочно-молочного брожения. Ламбьон, Месхи** (Les bactéries de la fermentation malolactique. Lambion R., Meskhi A.), Rev. ferment, et inds aliment., 1957, 12, № 3, 131—144 (франц.)

Выяснено, что pH и характер углеводов сред, используемых для изолирования бактерий яблочно-молочного брожения, не отражаются на типе выделенных бактерий. В разных винах и даже в одном и том же образце найдено большое кол-во разновидностей, не всегда благоприятно влияющих на формирование вина. В связи с этим рекомендуется вводить в вино в нужный момент соответствующую чистую культуру. Согласно полученным показателям, бактерии яблочно-молочного брожения должны быть отнесены к следующим видам: *Lactobacillus plantarum* var. *gracile* (Müller-Thurgau) Orla-Jensen, *Leuconostoc mesenteroïdes* var. *gracile* (Van Tieghem) Bidan и *Streptococcus* Vini Migula. Библ. 30 назв. Г. Ошмян

37788. **Влияние H_2SO_3 на консервируемую среду и дрожжевые клетки. Лахецкая** (Wpływ H_2SO_3 na konserwowane srodowisko i na komórki drożdżowe. Łachecka Barbara), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 4, 151—156 (польск.; рез. русск., англ., франц.)

Обзор. Библ. 13 назв. Н. П.

37789. **Механизация в виноделии. Новый кооперативный подвал. Сари** (La meccanica nell'enologia. Una nuova cantina sociale nelle cantine moreniche canavesane. Sari Mario), Humus, 1956, 12, № 11, 13—17 (итал.)

Описана механизация приемов виноделия в кооперативном подвале в Виверone. Н. Простосердов

37790. **Красящие вещества вин района Риоха в процессе их старения. Марека-Кортес, Амо-Хили** (Evolucion de la materia colorante de los vinos de Rioja con el añejamiento. Mareca Cortés I., Amo Gili E. del), An. Real soc. esp. fis. y quím., 1956, B52, № 11, 651—656 (исп.; рез. франц.)

Хроматографией на колонке с Al_2O_3 исследовано 48 образцов красных вин. Al_2O_3 обрабатывали HCl или H_2SO_4 до pH 3,5. На колонке появлялись 3 зоны, окраска которых различалась в зависимости от возраста и происхождения вина. У молодых вин (1 год) средняя зона синяя, а нижняя зеленая. У 2—3-летних вин наблюдалась меньшая интенсивность синего и зеленого цвета, появление бурых и фиолетовых тонов и дополнительных полос. У выдержанных 4—5-летних вин верхняя зона бурая, а средняя фиолетовая разной интенсивности для разных вин. Окраска очень старых вин (более 10 лет выдержки) очень бледная, верхняя зона желтая, средняя буро-фиолетовая. Изменение окраски вин с возрастом происходит как при бочечной, так и при бутылочной выдержке; следовательно, кроме O_2 воздуха и спирта, на окраску вина влияют и изменения коллоидов. Н. Простосердов

37791. **Применение пектолитических ферментов в технологии муската Асти. Тарантола, Корте** (Impiego di enzimi pectolitici nella preparazione del moscato d'Asti. Tarantola Clemente, Corte Aldo), Riv. viticolt. e enol., 1956, 9, № 11, 355—364 (итал.)

Изучением воздействия пектолитич. ферментов на вино Асти спуманте установлено, что ферментный комплекс не влияет заметно на флоккуляцию белков при осветлении сусла; как однократная, так и повторная фильтрация сусла значительно ускоряются пектолизом, возобновление ферментативной активности после каждой фильтрации отчетливо наблюдается в вине, обработанном ферментным препаратом. Последний способствует также успешному вторичному брожению в бутылках. Пектолиз не отражается на органолептич. свойствах вина, однако пена становится менее устойчивой. Естественным преимуществом применения пектолитич. препарата оказывается облегчение фильтрации. Стимуляция же брожения — отрицательное явление, так как сокращает время между фильтрациями и затрудняет работу в произ-ве.
Н. Простосердов

37792. **Принципы рациональной технологии обработки ординарных столовых вин Молдавии. Ли-**

пис Б. В., Изв. Молдавск. фил. АН СССР, 1956, № 6, 43—58 (рез. молд., франц.)

Исследовано изменение Eh при ускоренной обработке вин (термич. обработка, ограничение доступа O_2 воздуха, оклейка белых вин желтой кровяной солью, таннизация красных вин, применение SO_2). Величина Eh, кол-во растворенного O_2 и т-ра — основные объективные показатели хода обработки вин. На основании полученных величин Eh рассчитан температурный коэф. скорости окислительно-восстановительных р-ций в винах, составлена ф-ла и график для определения длительности обработки столовых вин при разной т-ре. Разработан полярографич. метод определения растворенного в вине O_2. Усовершенствована методика определения Eh в вине. Возможна автоматизация этих определений. Все разработанные методы и схемы необходимо проверить в производственном масштабе.

Н. Простосердова

37793. Определение порогов и минимальной разницы концентраций различных составных частей вина III. Этиловый спирт, глицерин и кислоты в водном растворе. IV. Определяемые различия в винах. Хинрейнер, Филипелло, Берг, Уэбб (Evaluation of threshold and minimum difference concentrations for various constituents of wines. III. Ethyl alcohol, glycerol and acidity in aqueous solution. IV. Detectable difference in wine. Hinreiner Elly, Filippello F., Berg H. W., Webb A. D.), Food Technol., 1957, **9**, № 7, 351—353; № 10, 489—490 (англ.)

III. В зависимости от конц-ии сахарозы (I) изменяется порог ощущения и миним. величины различаемых конц-ий этилового спирта (II) в водн. р-рах. Конц-ия II (в пределах до 15 об.%) сама по себе влияет на степень ощущения различий его конц-ии. Органич. к-ты уменьшают влияние I. II и к-ты снижают восприятие глицерина (III). Ощущение кислотности ослабляется в присутствии II; I не оказывает влияния на порог ощущения к-т. I сводит к минимуму влияние таннина.

IV. Установлен минимум воспринимаемой разницы конц-ий в белом и красном столовых винах для I, II, III, SO_2, таннина, этилацетата, ацетальдегида и винной к-ты. Для I эта разница зависит от величины ее конц-ии и близка по значению для обоих видов вина. Для таннина установлена разница в 0,15 *г*/100 *мл* в красном и 0,10 *г*/100 *мл* в белом вине. Винная к-та определялась только при конц-ии 0,15 *г*/100 *мл*. Значительная разница найдена в ощущении SO_2 в пробах белого и красного вина, но при органолептич. определении этилацетата и ацетальдегида подобного различия не установлено. Величины воспринимаемых конц-ий указанных в-в в вине выше, чем при определении их в водн. р-рах. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 56269.

А. Емельянов

37794. Дрожжевые и коллоидные помутнения вин Молдавии, меры их предупреждения и устранения. Могилянский Н. К., Изв. Молдавск. фил. АН СССР, 1956, № 6, 59—66 (рез. молд., франц.)

Исследованы причины помутнений сухих молдавских вин. Основной причиной помутнений является заражение вин почкующимися грибами от бутылок и пробок. Некоторые из этих микроорганизмов переносят значительные кол-ва SO_2. Для предупреждения таких помутнений необходимо соблюдать правила антисептики при розливе вина и укупорке бутылок. Для устранения колл. и кристаллич. помутнений рекомендуется термич. обработка вин, а также обработка их желтой кровяной солью (для осаждения металлов) с последующей фильтрацией.

М. Простосердова

37795. Факторы, влияющие на содержание свинца в вине. Ранкин (Factors infuencing the lead content of wine. Rankine B. C.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 8, 458—466 (англ.)

Исследованы пути попадания Pb в вино. Немытый виноград содержал Pb от 0,98—0,01 *мг/л* вследствие опрыскивания арсенатом Pb. После мойки винограда содержание Pb снижалось до 0,10—0,01 *мг/л*. При брожении сусла содержание Pb резко уменьшалось на 11—45%. Внесение в вино винной и лимонной к-т, бентонита, метабисульфита Na, желатины, таннина, угля, пробковой корки и спирта не изменяет содержания Pb. Осветление желтой кровяной солью, резко снижая содержание Cu в вине (с 2,8 до 1,0 *мг/л*), практически не изменяет кол-во P. Важным источником Pb являются резиновые шланги как из старой красной резины, так и из белой резины. При 3,5-часовом контакте насосов разной конструкции с вином кол-во Pb увеличивалось на 780—1500% (с 0,32 до 2,8—4,8 *мг/л*), однако при перекачивании со скоростью 550—1140 *дкл/час* общее увеличение кол-ва Pb в вине будет незначительным. Различные пластмассы (политен, полистирен), нержавеющая сталь, парафин, фильтр-пластины не давали заметного увеличения содержания Pb. Бронзовый наконечник шлангов увеличивал кол-во Pb на 300% (с 0,29 до 1,16 *мг/л*) при контакте с вином в течение 1 часа. Дуб различного происхождения содержит 0,05—0,07 *мг/л* Pb, но при контакте его с вином не происходит увеличения кол-ва Pb в нем. При хранении различных сухих и крепких вин наблюдается некоторое уменьшение в содержании Pb (с 0,11 до 0,10 *мг/л*), розливочная машина при контакте в течение 45 мин. увеличивает кол-во Pb с 0,24 до 0,38 *мг/л*. При охлаждении вина наблюдается крайне незначительное (0,008—0,012 *мг/л*) увеличение кол-ва Pb. Обработка ионообменниками не влияет. При изучении влияния типа вина на извлечение Pb из бронзы, содержащей до 5% Pb, не найдено зависимости от SO_2, титруемой кислотности или pH. Однако сладкие крепкие вина извлекали Pb больше, чем сухие. Приведен метод определения Pb в винах. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 56587.

И. Скурихин

37796. Помутнение спиртных напитков. Фархмин (Spirituosentrübungen. Farchmin Kurt), Branntweinwirtschaft, 1957, **79**, № 8, 145—156; № 16, 333—343 (нем.)

Описаны способы и аппаратура для осветления спиртных напитков методами фильтрации и самоосветления при длительной выдержке, а также применением различных осветлителей. Рассмотрены возможные причины помутнения готовых изделий и средства борьбы с ними.

Г. Ошмян

37797. Углекислота в подвальном хозяйстве. Майор-Оберплан (Die Kohlensäure in der Kellerwirtschaft. Mayer-Oberplan M.), Dtsch. Wein-Ztg, 1957, 93, № 33, 654—656 (нем.)

Описаны физ.-хим. свойства CO_2 в газообразном, жидком и твердом состояниях.

Г. Ошмян

37798. Предотвращение выброса напитков. Инсалата (Averting beverage gushing. Insalata Nino F.), Food Engng, 1957, **29**, № 4, 83—84 (англ.)

Рассмотрены причины выброса безалкогольных напитков и пива при открывании бутылок. Взвешенные частицы служат как бы зародышем усиленного пенообразования и для выброса достаточно наличие их в кол-ве 1γ/*г*. Круглые и гладкие частицы менее активны, чем имеющие неправильную форму. В пиво такие частицы могут дополнительно образоваться из белковых в-в в результате окислительных процессов, причем предполагается, что заряд упомянутых частиц становится более положительным, что в свою очередь

способствует выталкиванию CO_2. При наличии в напитке ионов металлов достаточно добавления ~55 *мг/л* водорастворимой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты, чтобы путем образования внутрикомплексных соединений предотвратить возникновение центров пенообразования. Помимо этого необходимо соблюдать чистоту воздуха, воды и оборудования, что предохраняет от попадания в напиток нежелательных взвесей и микроорганизмов. Явление выброса может быть также вызвано избытком воздуха, менее растворимого в воде чем CO_2, и сильным взбалтыванием бутылки перед открытием ее. Рекомендуется пользоваться деаэрированной водой и CO_2 и не допускать попадания воздуха в бутылки при розливе. Г. Ошмяк

37799. **Не содержащие брома вещества, применяемые для образования мути в безалкагольных прохладительных напитках.** Бенк (Bromfreie Trübungsmittel für süße, alkoholfreie Erfrischungsgetränke. Benk E.), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 11, 334—335 (нем.)

Для образования мути в синтетич. лимонадах, имитирующих натуральный лимонный сок, кроме эмульсии бромированных масел применяют также в-ва, не содержащие брома, в виде молочно-белых густых эмульсий, дающих при добавлении к лимонаду стойкую серовато-белую муть. В состав эмульсий входят растительные смолы: канифоль или еловая смола, или производные растительных масел и эмульгаторы: гуммиарабик или трагант. Примерная рецептура состава образующего помутнение: 5% смолы, 22% эмульгатора, 73% воды. Применение вышеуказанных в-в является фальсификацией и преследуется законом. При взбалтывании образцов с эфиром указанные в-ва целиком переходят в эфирную вытяжку. Приведено описание методов обнаружения фальсификации безалкогольных напитков. Т. Сабурова

37800. **Изготовление основы для производства плодовых напитков и лимонадов на Вестфальской фабрике эссенций** (WEF) — (Die Herstellung der «WEF» — Fruchtsaftgetränke und Limonaden Grundstoffe aus Zitrusfruchten.—), Dtsch. Getränke — Ind., 1957, 12, № 5, 52—54 (нем.)

Фабрика WEF готовит специфич. основы для плодовых напитков и лимонадов из лучших, устойчивых и наиболее богатых соком плодов, собранных в декабре — феврале в Италии и Испании. Из вагона плоды подают в цех, их моют, чистят, сушат, автомат делит их на половинки и ожимает сок. Процесс моментальный. Из кожуры извлекают эфирные масла. Соки и эфирные масла используют при изготовлении напитков. Н. Токмачева

37801. **Определение присутствия компонентов кожуры апельсина в апельсиновом напитке.** Борн (Detection of orange peel in orange drink (comminuted). Born R., miss), Chemistry and Industry, 1957, № 23, 734—735 (англ.)

Хроматографируя бензольный экстракт апельсинного напитка и затем спектрофотометрируя выделенную фракцию, можно определить, изготовлен он из сока или из целых апельсинов, так как кожура содержит высокометилированное фенольное соединение, возможно, флавоноид, которое и дает пик поглощения. 25 *мл* исследуемого напитка трижды обрабатывают 10 *мл* бензола, встряхивая в закрытой пробирке, центрифугируют и сливают верхний слой. Экстракты объединяют, разбавляют равным объемом петр. эфира (I) и хроматографируют на колонке с Al_2O_3. Колонку промывают 0,5%-ным р-ром изопропанола в I, затем вымывают 30%-ным р-ром ацетона в I интенсивную фиолетовую полосу, выпаривают р-р досуха, растворяют в 10 *мл* хлороформа и измеряют поглощение при 325 *мμ* спектрофотометром Unicam. Напиток из сока имеет коэф. поглощения $\leqslant 0,2$, из целых апельсинов 0,3—0,9. М. Пасманик

37802. **Количественное и качественное определение бромсодержащих консервантов в напитках.** Шаллер (Über die qualitative und quantitative Erfassung bromhaltiger Konservantien in Getranken. Schaller Alfred), Fruchtsaft-Ind., 1957, 2, № 3, 94—103 (нем.)

Обзор литературы по вопросу определения бромсодержащих консервантов биологич. и хим. методами. Библ. 40 назв. Н. Токмачева

37803. **Механизация мойки бутылок и их термическая устойчивость.** Свирида В. Г., Спирт. пром-сть, 1955, № 3, 19—21

37804. **Облицовка бродильных чанов.** Мозер (Die Behälter — auskleidung — ein ungelöstes Problem. Moser Laurenz), Fruchtsaft-Ind., 1957, 2, № 3, 79—82 (нем.)

Рассмотрены достоинства и недостатки различных покрытий для чанов в бродильной пром-сти. Отмечено, что в настоящее время еще не найден материал, отвечающий всем требованием. Н. Токмачева

37805 К. **Первичное виноделие.** Зарубин В. А. М., Пищепромиздат, 1957, 104 стр., илл., 1 р. 65 к.

37806 П. **Осветление спиртовых напитков.** Ямада, Акияма [Кокудзэйтё тёкан]. Японск. пат. 2099, 23.03.56

Пшеничные дрожжи (полученные путем инокуляции пшеничной муки дрожжевыми грибами, продуцирующими протеолитич. ферменты высокой активности) заливают водой, фильтруют и добавляют уксусную к-ту. Полученный р-р вводят в вино и удаляют осадок. Пример. 200 *г* пшеничных дрожжей смешивают с 1 *л* воды, помешивая, выдерживают 5 час., фильтруют и добавляют 5 *см*^{3} уксусной к-ты. К 1800 *л* вина добавляют 750 *см*^{3} полученного р-ра, через несколько суток получают осадок и отфильтровывают его. А. Фрадкин

37807 П. **Способ и устройство для непрерывного производства дрожжей и спирта.** Штих (Förfarande och anordning för kontinuerlig jäst- och alkoholutvining. Stich E. G.). Шведск. пат. 149634, 19.04.55

Патентуется способ непрерывного произ-ва дрожжей в условиях стерильного воздуха с применением воздушной системы противоточного типа. Воздух со дна бродильного чана, разделенный на мелкие воздушные пузырьки, устремляется вверх сквозь нагнетаемый сверху вниз поток сусла, а сусло удаляется из бродильного чана насосом, охлаждается под высоким давлением за пределами бродильного чана и при добавлении питательного р-ра вновь нагнетается в чан сверху вниз через распределительное устройство, откуда оно, разделенное на струи, подается для воздействия на образующуюся при изготовлении дрожжей пену. Л. Кондратьева

37808 П. **Разваривание обезжиренных соевых бобов для использования в бродильном производстве.** Татэно, Наои, Утида, Кисимото [Нода сёю кабусики кайся]. Японск. пат. 2894, 17.04.56

Обезжиренные соевые бобы заливают кипятком (90°) в кол-ве 120—150%, перемешивают, кипятят при нормальном давлении и пропаривают в спец. котле в течение 30—60 мин. под давл. 0,7 *атм* и быстро охлаждают. Пример. Обезжиренные бобы заливают горячей водой (150%) и тщательно перемешивают, помещают в бак и в течение 30 мин. кипятят при обычном давлении. Затем перекладывают в закрытый бак, в течение 50 мин. пропаривают под давл. 0,7 *атм*,

выгружают, охлаждают до 40°, добавляют пшеничную муку и солод. А. Фрадкин

37809 П. Способ получения хлористоводородной соли бетаина, дрожжей, глутаминовой кислоты и органических кислот из паточной барды. Штейнметцер (Verfahren zur Gewinnung von Betainhydrochlorid, Hefe, Glutaminsäure und organischen Säuren aus Melasseschlempe. Steinmetzer Walter). Пат. ГДР 13418, 29.06.57

Упаренную паточную барду (ПБ) подкисляют минер. к-той до pH 2—3, разбавляют водой и подогревают смесь в автоклаве 1 час под давлением 8—10 *ати*. В описанных условиях гуминовые к-ты переходят в нерастворимое состояние, полисахариды и меланоидины гидролизуются, превращаясь в сбраживаемые сахара, а белковые в-ва превращаются в аминокислоты. В целях повышения кол-ва сахаров и аминокислот рекомендуется добавлять в гидролизуемую смесь целлюлозо- и белковосодержащие в-ва. Выделяемые из автоклава при спуске давления пары содержат летучие к-ты — муравьиную и уксусную. Охлажденную смесь фильтруют. Фильтрат разбавляют водой (1 : 1) и после полного осаждения гуминовых к-т отделяют их фильтрацией. Фильтрат нейтрализуют NH_3 до pH 4—5 и используют для произ-ва пекарских и кормовых дрожжей принятыми способами. Освобожденный от дрожжей фильтрат упаривают под вакуумом, к сиропу добавляют конц. HCl в кол-ве, необходимом для выделения бетаина, и отделяют фильтрацией полученную хлористоводородную соль бетаина. В остающемся фильтрате содержатся остальные органич. к-ты ПБ, в основном глутаминовая к-та, которая выделяется при нейтр-ции среды до pH 3,2. Остальные органич. к-ты могут быть выделены методами образования труднорастворимых солей или фракционированной разгонкой эфиров к-т. Пример. К 1 *кг* ПБ упаренной до 45° Be′ и содержащей 3% N добавляют при помешивании 150 *г* конц. H_2SO_4 и затем 100 *мл* воды (pH среды 2,5). Смесь подогревают в автоклаве при 8—10 *ати*, охлаждают и фильтруют. Получают 500 *г* осадка с содержанием ~50% K_2SO_4 и 1% N и 500 *мл* фильтрата (25° Be′), содержащего 3,2% N. К фильтрату добавляют 500 *мл* воды, осадок 30 *г* гуминовых к-т отфильтровывают. Фильтрат упаривают под вакуумом до 100 *мл*, добавляют 70 *мл* конц. HCl и получают 50 *г* хлористоводородой соли бетаина, содержащей 0,5% золы. Г. Ошмян

37810 П. Способ приготовления аперитива. Порре-Ружмон (Procédé de fabrication d'un apéritif. Porret-Rougemont Paul Oscar) [Vve Oscar Porret]. Швейц. пат. 322231, 31.07.57

Патентуется способ получения готового к употреблению аперитива, содержащего ~10% спирта, путем приготовления основы, добавления к ней воды и насыщения CO_2. Основу готовят из смеси спирта, экстракта из горьких и ароматич. растений, сахарного сиропа, ароматизированного мелиссой, и карамелизованного сахара или красителя. Пример. Основу готовят из 3 *л* чистого спирта (безводн. или разб.), 60 *г* конц. растительного экстракта, 200 *г* карамели, растворенной в кипящей воде, и 1,5 *л* ароматизированного сахарного сиропа. К основе добавляют воду до объема 30 *л* и насыщают CO_2. Г. Ошмян

37811 П. Получение глицерина брожением (Preparation of fermentation glycerine) [Backhefe Ges.]. Англ. пат. 739703, 2.11.55

Патентуется способ произ-ва чистого глицерина с высоким выходом и уменьшенным расходом сульфита и дрожжей. Сбраживание сахара или содержащих сахар материалов в присутствии сульфита начинают при 23° и в течение 40 час. т-ру поднимают до 25°. Отделяют дрожжи, отгоняют спирт и ацетальдегид, к остатку, охлажденному до 24°, прибавляют свежий сахар, свежие и отдельные дрожжи, небольшое кол-во свежего сульфита и продолжают брожение при 25° с постепенным повышением до 27°. Процесс повторяют 4 раза при 21—27; 25—28; 26—30; 28—32°. Способ обеспечивает получение более чистого глицерина. О. Сладкова

37812 П. Способ приготовления хлопьев, в частности из ячменя и других зерновых хлебов, с большим количеством оболочек для несоложеных продуктов пивоварения. Смола, Освальд, Зёлль (Verfahren zur Herstellung von Flocken, insbesondere aus Gerste und anderem spelzenreichen Getreide zwecks Verwendung als Rohfruchtanteil beim Brauen. Smola Hans, Osswald Gerhard, Söll Hans). Пат. ГДР 13778, 9.09.57

Зерно или его отходы (напр., от сортировки ячменя для соложения) очищают от посторонних примесей, полируют и затем пропускают через центробежную мельницу при очень большой окружной скорости (40 *м/сек*), в которой, напр., из кормового ячменя отделяют до 80% оболочек. После этого еще раз полируют, пропускают через аспиратор и, наконец, расплющивают в хлопья толщиной в 0,01—0,03 *мм*. А. Емельянов

37813 П. Динамический способ аэробного брожения в жидкой фазе, аппаратура и продукты брожения. Симонен, Бернар (Procédé dynamique et appareils pour fermentations aérobies en phase liquide et produits de ces fermentations. Simonin Raymond-Félix, Bernard Maurice). Франц. пат. 1114988, 18.04.56

Для увеличения жидкостно-воздушного межповерхностного фазового контакта в условиях аэробного брожения используется образование газо-жидкостной эмульсии, путем прокачиваний бродящей массы под определенным давлением через воздушные камеры, при этом газо-жидкостные струи пронизывают бродящую массу во всех направлениях. В этих условиях происходит интенсивное образование пузырьков в жидкой фазе, что способствует размножению и жизнедеятельности микроорганизмов. Предусмотрены многочисленные варианты оборудования, их расположения и способа действия. Различного вида насосы для перекачивания бродящей массы из бродильного чана в струеобразующие трубки могут быть установлены как вне, так внутри чана. Воздушные камеры каждой трубки соответственно соединены с распределительным коллектором, куда с помощью насоса подается бродящая масса, и с коллектором, куда поступает воздух или газ через измерительный прибор. Т-ра брожения автоматически регулируется помещенным внутри бродильного чана трубчатым теплообменником, через который протекает горячая или холодная вода. В одном из вариантов газо-жидкостная эмульсия поступает в чечевицеобразное ложное дно бродильного чана, а трубки, через которые циркулирует эмульсия, омываются водой, протекающей через бродильный чан. Предусмотрено улавливание летучих продуктов брожения, путем их отвода из верхней части ложного дна чана в специальную ловушку. Предусмотрен также вариант непрерывного способа брожения, отличающийся тем, что над каждым из последовательно расположенных сосудов установлен насос, перекачивающий под давлением бродящую массу из сосуда в сосуд через воздушную камеру струеобразующей трубки, погруженной в следующий сосуд. Из последнего сосуда батареи сброженная жидкость стекает в сборник. Приведены 9 схем оборудования и установки в целом. Способ рекомендуется для произ-в, применяющих аэроб-

ное брожение (произ-ва уксуса, лимонной к-ты, пенициллина и др.). Описанный способ сокращает длительность уксуснокислого брожения до 24 час., повышает выход уксусной к-ты с 85 до 92% по отношению к исходному спирту и снижает расход энергии.

Г. Ошмян

37814 П. **Способ производства карбоновых кислот.Ироматка, Эбнер** (Process for the production of carboxylic acids. Hromatka Otto, Ebner Heinz) [Weinessigfabrik Anton Enenkel]. Канадск. пат. 510417, 22.02.55

Патентуется способ произ-ва уксуса методом глубинного окислительного сбраживания водно-спирт. р-ров или спирт. бражек уксуснокислыми бактериями, при непрерывном пропускании через среду свежего воздуха (В) в виде мелких пузырьков и удалении отработанного В. Способ обеспечивает доступ В во все точки сбраживаемой среды на всем протяжении брожения, причем парц. давление кислорода в подводимом к среде В выше, чем в окружающей атмосфере. Засев свежего сусла осуществляют путем его добавления к ранее сброженной среде. Г. Ошмян

37815 П. **Способ получения уксусной кислоты** (Fremgangsmåde til fremstilling af eddikesyre) [Weinessigfabrik Anton Enenkel]. **Датск. пат. 80147,** 21.11.55

Для получения уксусной к-ты (I) из C_2H_5OH (II) глубинным способом пропускают через всю среду газы, содержащие O_2 в течение всего периода брожения для стимулирования роста бактерий. Пример. 2500 *мл* разб. сульфитного спирта с 5,83 об.% II и 0,13 об.% CH_3OH смешивают с 500 *мл* бражки в стадии глубинного брожения, содержащей 4,81 *г*/100 *мл* I и 0,91 об.% II; к среде добавляют 0,4% кукурузной муки; продувание среды воздухом повышают от 5 до 50 *л*/*час*. Через 14 час. р-р содержит 5,53 *г*/100 *мл* I. Преимущество предложенного способа — отсутствие насадки из стружек и повышение выхода I.

К. Герцфельд

37816 П. **Осветление вин. Кагами,** Японск. пат. 2892, 17.04.56

Патентуется способ удаления мути из вин. С этой целью используют сильнокислые катионообменные смолы, промывают водой до нейтр. р-ции промывной воды (по метилоранжу). Сначала обрабатывают часть предназначенной для осветления жидкости, затем ее соединяют с основной частью и добавляют 0,5—1% 1%-ного р-ра альгината Na. Подобная обработка полностью устраняет муть. Пример. Сильнокислые катиониты промывают водой сначала со скоростью 0,8 *л*/*час*, затем 1,6 *л*/*час* до нейтр. р-ции. Через катионит пропускают 3 *л* виноградного вина со скоростью 3 *л*/*час*, которое затем соединяют с остальным кол-вом вина (получая 10 *л*), добавляют 0,008 *л* 1%-ного р-ра альгината, смешивают и отфильтровывают выпавший осадок. А. Фрадкин

См. также: Микробы как реактив 13599Бх. Влияние CO_2 на развитие и бродильную способность бактерий 13604Бх. Влияние CO_2 на рост дрожжевоподобных организмов 13606Бх. Протолеотич. ферментат. препараты для стабилизации пива 14480Бх. Комплексометрич. определение жесткости воды 36648

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

37817. **Стерилизация излучением. Новый способ консервирования пищевых продуктов. Часть I. Мидлтон** (Radiation sterilization. A new food processing development. Part I. Middleton E. J.), Food in Canada, 1957, **17, № 11,** 20, 22, 24 (англ.)

Обзор по вопросам влияния ионизирующих излучений на микроорганизмы и пищевые продукты (изменения в белках и жирах). Библ. 27 назв.

А. Емельянов

37818. **Влияние оттаивания на замороженные пищевые продукты. Креймер** (The effects of thawing frozen foods. Kramer Norman), Public Health News, 1957, **38, № 8,** 254—258 (англ.)

Приведены данные наблюдений, проведенных в трех городах в летние месяцы, о кол-ве предприятий, в которых на складах и хранилищах разных типов т-ра замороженных продуктов была выше —17,8° и выше —12,2°. Рассматривается вопрос об отмирании микроорганизмов при замораживании и оттаивании пищевых продуктов; отмечается, что *Clostridium botulinum*, сальмонеллы, стафилококки и стрептококки сохраняются после 13-летнего хранения продуктов; токсин не образуется ими при т-ре $< 10°$. Нельзя хранить долго пищевые продукты при т-ре выше —9,44° из-за возможности микробиальной порчи, выражающейся в появлении привкусов и запахов, прогорклости, ослизнения и других признаков разложения, а также из-за значительной потери аскорбиновой к-ты. Приводится описание некоторых специфич. изменений, происходящих в пищевых продуктах в зависимости от т-ры замораживания и хранения, и условий появления этих изменений. Рекомендованы сроки хранения некоторых пищевых продуктов в зависимости от т-ры замораживания и хранения: при —17,8° длительность хранения исчисляется годами, при —12,2° $\sim$ 6—9 месяцами; при —9,44° неделями, а при —6,7° несколькими днями. Вредные изменения в продуктах при оттаивании не могут быть исправлены путем повторного замораживания при более низкой т-ре; скорость порчи продуктов увеличивается приблизительно в 2—3 раза при повышении т-ры хранения на каждые 27,8°. В Грживо

37819. **Стерилизация с производственной точки зрения. Рамбо** (Aspects industriels de la stérilisation. Rambaud M.), Inds aliment. et agric., 1957, **74, № 11,** 741—747 (франц.)

Рассмотрена стерильность с точки зрения микробиологии и стерильность при произ-ве консервов. Математически доказывается невозможность и нецелесообразность достижения абс. стерильности консервов. Т. Сабурова

37820. **Новый способ хранения пищевых продуктов. Сильверман** (Nya sätt att hålla mat färsk. Silverman Milton), Våra pälsdjur, 1956, **27, № 11,** 231—233 (шведск.)

Обзорная статья о применении антибиотиков (террамицина, хлоромицетина и ауреомицина) для консервирования пищевых продуктов. Л. К.

37821. **Измерение температуры замороженных пищевых продуктов. Гуаданьи, Джансен** (Gaging frozen food temperature. Guadagni D. G., Jansen Eugene F.), Food Engng, 1957, **29, № 7,** 74—75, 77 (англ.)

Описан простой способ быстрого определения т-ры замороженных упакованных продуктов в ящиках, без повреждения упаковочного материала. Многократные наблюдения показали, что т-ра внутри упакованного продукта после вскрытия ящика в течение по крайней мере 10 мин. остается практически постоянной и приблизительно такой же, как т-ра упаковки. При внесении ящика в помещение с повышенной т-рой наиболее высокую т-ру имеет продукт в упаковках, находящихся в верхних углах тары. Поэтому для проверки т-ры замороженных про-

дуктов достаточно измерить внешнюю т-ру упаковки через отверстие, проделываемое в верхнем углу ящика. Приведен график изменения во времени т-р внутри продуктов и на поверхности тары для упаковок, помещенных в углу и в центре ящика при нахождении его в помещении с т-рой 18,9° в течение 24 час. и затем в помещении с т-рой —17,8° в течение 48 час. С. Светов

37822. **Бомбаж консервов. Лал, Ранганна** (A note on 'blown' or 'swelled' cans. Lal Girdhari, Ranganna S.), Indian Food Packer, 1957, **11**, № 9, 16—19 (англ.)

Рассмотрены причины, вызывающие бомбаж и мероприятия для предотвращения его. А. К.

37823. **О повышении стойкости аскорбиновой кислоты в пищевых продуктах промышленного производства. Шнайдман Л. О.** В сб.: Витаминизация пищ. продуктов. М., Пищепромиздат, 1956, 43—50

Изучение влияния pH на процессы распада аскорбиновой к-ты (I) в водн. р-рах показало, что при нагревании 10,45%-ного р-ра I (98—99°, 2 часа) потери I в зависимости от pH составляют (указаны pH и потеря I в %): 0,4, 31,9; 1,0, 15,0; 1,95, 10,2; 3,94, 4,3; 7,0, 0,6; 10,0, 0,7. При хранении 10%-ного р-ра I в ампулах в течение 56 месяцев потеря I достигает 82—84%. Устойчивость ампульного р-ра I может быть значительно увеличена нейтр-цией его содой до pH 6—6,5. Введение лимонной к-ты в таблетки ускоряет разрушение I. По мнению автора, распад I протекает по следующей схеме: I → дегидро-I → 2,3-дикето-*l*-гулоновая к-та → фурфурол (II) + CO_2 → продукты конденсации II → смола. А. Травин

37824. **Устойчивость витаминов группы B при воздействии окиси этилена в присутствии холинхлорида. Бейкерман, Ромайн, Шриккер, Такахаси, Миккельсен** (Stability of certain B vitamins exposed to ethylene oxide in the presence of choline chloride. Bakerman Howard, Romine Marjorie, Schricker John A., Takahashi Samuel M., Mickelsen Olaf), J. Agric. and Food Chem., 1956, **4**, № 11, 956—959 (англ.)

Кристаллические витамины B и их смесь, диспергированные в смеси крахмала с холинхлоридом, подвергали воздействию $(CH_2)_2O$ (I) в течение 18 час. и определяли витамины микробиологич. методом. Практически полностью разрушаются тиамин и частично другие витамины: ниацина 50—80%, пиридоксина 75%, рибофлавина 33—66%, фолевой к-ты 33—50%. Практически не разрушаются: пантотеновая к-та, B_{12}, биотин. Действие I на тиамин, возможно, связано с нарастанием pH в присутствии холинхлорида, что не объясняет разрушение ниацина, рибофлавина, фолевой к-ты. Готовые пищевые рационы при действии I теряют 40% тиамина. О. Магидсон

37825. **Методы определения свинца в пищевых продуктах. Адамович** (Pregled metoda za odredjivanje olova u životnim namirnicama.. Adamović Vladislav M.), Tehnika, 1957, **12**, № 10, Prehoranbena ind., **11**, № 10, 153—155 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 16 назв. А. П.

37826. **Количественное определение мышьяка в пищевых продуктах. Витковский** (Ilościowe oznaczanie arsenu w produktach rolnych. Witkowski Czesław), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 8, 346 (польск.)

Описан метод определения As путем осаждения H_2S и определения в виде $Mg_2As_2O_7$. При этом As предварительно переводят в 5-валентный окислением HNO_3. З. Фабинский

37827. **Самоходный самоподаватель для зерна. Карабанов С.**, Мукомольно-элеват. пром-сть, 1957, № 12, 11—12

Описана конструкция самоподавателя (зернопогрузчика ЗГС), разработанная Гришиным и Сушковым,— самоходной машины, позволяющей полностью механизировать работы по перемещению зерна со склада, площадок или бунтов на транспортеры для погрузки в вагоны. ЗГС состоит из самоходной тележки, скребковых и ленточного транспортера и пульта управления. При погрузке пшеницы в ж.-д. вагоны средняя производительность ЗГС ⩾ 100 *т/час*, овса ⩾85 *т/час*, причем эта производительность получена при миним. ширине захвата зерна скребковыми транспортерами (1,6 *м*). Среднее увеличение содержания битых зерен при пользовании ЗГС составляло 0,1%. ЗГС обслуживается одним человеком. А. Емельянов

37828. **Контроль заполнения бункеров зерном. Овчинников П.**, Мукомольно-элеват. пром-сть, 1957, № 12, 10

Описание (с фотоснимками и схемой сигнализации) датчика уровня зерна в силосах. А. Е.

37829. **Измерение температур в зерновых складах. Линдорф** (Temperaturmessungen in Getreidespeichern. Lindorf H.), Brauwelt, 1957, **B97**, № 37, 582—583 (нем.)

Приводится описание с фотоснимком и схематич. чертежом установки для измерения т-ры зерна при хранении в силосах, выпускаемой Германской всеобщей электрич. компанией. А. Орлов

37830. **Очистка гречихи и гороха от трудноотделимых примесей. Филькина В.**, Мукомольно-элеват. пром-сть, 1957, № 12, 23

Описано усовершенствование цилиндра зерноочистительной машины ВИМ для отделения семян дикой редьки при очистке семенной гречихи (производительность увеличена до 7—8 *т* за смену) и очистка гороха на трех змейках, установленных в ряд на помосте, с увеличением производительности змеек с 3,2 до 4,8 *т* за смену. А. Емельянов

37831. **Ситовеечная машина удвоенной производительности. Бершак П., Кудрявцев Е., Фридман С.**, Мукомольно-элеват. пром-сть, 1957, № 12, 17—18

Приводятся схема, описание и результаты испытания опытного образца двухступенчатой ситовеечной машины ЗМС-1,5. По технологич. показателям ЗМС-1,5 оказалась несколько выше ситовейки ЗВ2Д при вдвое меньшей производительности последней и значительно большем расходе воздуха на 1 *кг* крупок. А. Емельянов

37832. **Содержание каротиноидов и их дериватов в кукурузной муке в зависимости от степени помола. Йонеску, Ангелович, Дьяконеску** (Conţinutul in carotenoide şi derivaţi, al făinurilor de porumb de diferite grade de extracţie. Ionescu M., Anghelovici M., Diaconescu C.), Probl. agric., 1957, **9**, № 6, 36—43 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследовано содержание каротиноидов (К) в муке кукурузы трех сортов в зависимости от характера помола. В различных выходах, полученных фракционированием при помоле, содержание К и зеаксантина отличается от содержания этих в-в в цельной муке, причем с уменьшением процента выхода содержание К и зеаксантина в муке растет. Найдено, что в образцах муки с выходами 0—30; 0—45 и 0—70 содержание К и их дериватов всегда оказывается более высоким, чем соответственно в муке выходов 30—100, 45—100 и 70—100. Кукурузная мука с меньшим выходом является наиболее богатой К, а также

обладает более высоким содержанием жиров, минер. в-в и перевариваемых белков. Определение содержания К в муке проводилось двумя методами, причем найдено, что упрощенный метод Бодя дает результаты на 0,74—16,37% выше, чем метод Рачевского — Буруянэ. В. Гживо

37833. **Внедрение новой техники на Московском мельничном комбинате № 3. Яцевич В.,** Мукомольно-элеват. пром-сть, 1957, № 12, 15—17

37834. **Бестарная транспортировка муки. Шнейдер Я. А.,** В сб.: Проектир. зернохранилищ и предприятий по переработке зерна. Вып. 1. М., Хлебоиздат, 1957, 41—43

Описано устройство автомуковоза — самосвала с электровибраторами, приведены данные по эксплуатации и техноэкономич. показатели. А. Емельянов

37835. **Автоматизация сушильно-очистительной башни. Коган И.,** Мукомольно-элеват. пром-сть, 1957, № 12, 6—10

Описаны схема автоматизация сушильно-очистительной башни, состоящая из цепей управления электродвигателями, схемы пуска и остановки маршрутов, схемы предупредительной звуковой сигнализации, схемы световой сигнализации на пульте.

А. Емельянов

37836. **Проблемы технического контроля в мукомольной промышленности. Халасовский** (Problemy najniższego szczebla KT w młynarstwie. Halasowski Tadeusz), Przegl. zboż.-młynarski, 1957, 1, № 6, 24—26 (польск.)

Критический обзор существующих нормативов и методов технич. контроля в мукомольной пром-сти (определение металлич. примесей в муке, минер. примеси, проросших зерен), а также связанных с ними организационных и технологич. проблем.

Я. Штейнберг

37837. **Основные элементы органолептического анализа. Ренский** (Podstawowe elementy oceny organoleptycznej. Reński Antoni L.), Przegl. zboż.-młynarsk,i 1957, 1, № 6, 4—6 (польск.)

Рассмотрены основы органолептич. анализа и факторы, влияющие на точность оценок применительно к мукомольной пром-сти. Я. Штейнберг

37838. **Разработка и опыт применения фотометрического метода оценки качества муки. Мамбиш И. Е., Зибель Б. Я., Таранец А. М., Перцовский Е. С., Завьялова Е. С.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 34, 40—103

Многочисленными исследованиями показано, что зольность пшеничной муки не является показателем ее чистоты от отрубянистых частиц, так как она колеблется в значительных пределах в зависимости от сортовых особенностей, почвенно-климатич. условий произрастания пшеницы и распределения зольных элементов в алейроновом слое и оболочках зерна. Всесоюзным н.-и. ин-том зерна совместно с Киевским з-дом электроприборов сконструирован фотоэлектрич. прибор (ЦМ-2 и ЦМ-3) и разработан метод оценки муки по ее отражательной способности. Проведены обширные испытания ЦМ-2 и ЦМ-3 на мельницах, подтвердившие пригодность их в производственных условиях. Показано, что оценка качества муки по отражательной способности более правильна, чем определение зольности, так как более точно отражает содержание пигментированных частиц зерна в муке и изменение белизны эндосперма от неблагоприятных условий хранения. Приведены описание и данные сравнительного испытания приборов ЦМ-2 и ЦМ-3, а также расчеты экономич. эффективности метода оценки качества муки по белизне.

А. Емельянов

37839. **О температуре хранения закваски. Гётше** (Zweckmäßige Lagerungstemperatur des Anstellgutes. Göttsche E. A.), Allgem. Bäcker-Ztg, 1957, 12, № 28, 3 (нем.)

См. также РЖХим, 1957, 59512.

37840. **Механизация хлебопекарных предприятий Украинской ССР. Кургузов Н. Г.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 12, 5—7

37841. **Вибрационный просеиватель для сахарного песка. Жданов Л. И.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 12, 36—37

Приведены описание и фотоснимок просеивателя, изготовленного на Кировском хлебокомбинате № 1.

А. Е.

37842. **О применении силиконовых покрытий для хлебных форм. Ведерников Е. И.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 12, 38—39

Обзор. Библ. 2 назв. А. Е.

37843. **Объективные методы оценки качества хлеба. Щербатенко В. В., Микулинская Л. Р.,** Стандартизация, 1957, № 6, 43—44

Краткий обзор с описанием определения цвета корок и мякиша хлеба фотометром ФТ-2, методики определения крошливости, сжимаемости, относительной упругости (на приборе ВНИИХП-2) и пористости мякиша. А. Емельянов

37844. **Терморегулятор к прибору ВНИИХПа для определения влажности материалов. Гутник А. Ф.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 12, 36

Описана схема подключения прибора ВНИИХПа (конструкция К. Н. Чижовой) через сушильный шкаф СЭШ-1 для автоматич. регулирования т-ры.

А. Емельянов

37845. **Гигиена хлебопечения. Хамфрисс** (Bakery hygiene. Humphriss E. L. E.), Sanitarian, 1956, 64, № 9, 351—361 (англ.)

Рассмотрены результаты бактериологич. обследования хлебозаводов и случаи бактериального загрязнения хлебобулочных изделий вследствие несоблюдения санитарно-гигиенич. правил на произ-ве. Библ. 28 назв. А. Емельянов

37846. **Хлебокомбинат в Кабуле. Бороховский Л. А.** В сб.: Проектир. зернохранилищ и предприятий по переработке зерна. Вып. I. М., Хлебоиздат, 1957, 51—52

37847. **Вафельные изделия. Колодзейский** (Wyroby waflowe. Kołodziejski Kazimierz), Przegl. piekarn. cukiern., 1957, 5, № 9, 15—16 (польск.) (польск.)

Описан процесс произ-ва, приведены рецептуры вафельных изделий. З. Ф

37848. **Консистенция бисквитного теста. Динсдейл, Элайас** (De consistentie van biscuitdeeg. Dinsdale J. W., Elias David G.), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1957, 25, № 9, 355—356, 358—362 (гол.)

Испытания на экстензометре теста, замешанного с оптимальным кол-вом воды, показали, что хорошее бисквитное тесто имеет растяжимость (Р) > 20 *см* и сопротивление растяжению ⩾ 300 ед. Сорта муки, показавшие Р теста 15 и 10 *см* и сопротивление растяжению 400 и 500 ед., дали бисквит с пороками, образовавшимися при охлаждении, и чрезмерной толщины, затруднявшей фасовку, что подтвердилось испытанием муки без отсева отрубей, полученной пробным помолом разных пшениц. Мука, показавшая при испытания теста аппаратом Брабендера Р 22 *см* и сопротивление растяжению 100 ед., дала удовлетворительное бисквитное тесто, мука с Р теста 15,5 *см* и сопротивлением 210 ед. дала печение с «пузырями»,

а с Р 18 *см* и сопротивлением 300 ед. — очень твердое печение. К. Герцфельд

37849. Новый сорт кукурузной патоки. Клей (A new specialty corn syrup. Clay Clifford), Manufact. Confectioner, 1957, **37**, № 9, 21—23 (англ.)

Для верхнего слоя леденцовой карамели использовали массу с влажностью 9—10%, приготовленную из кукурузной патоки, отличающейся от обычной патоки повышенным содержанием мальтозы и пониженным глюкозы (7%). Патоку готовили, гидролизуя крахмал к-той, а затем β-амилазой до 42% редуцирующих в-в (в пересчете на глюкозу). Такая патока очень мало гигроскопична. Отмечается исключительная стойкость при хранении карамели, изготовленной с применением этой патоки. В. Никифорова

37850. Изучение упругости пара карамели в зависимости от влажности. Дак, Кросс (Vapor pressure study of hard candy. Duck William, Cross Robert P.), Manufact. Confectioner, 1957, **37**, № 8, 17, 19, 21—22 (англ.)

Упругость пара над карамелью изучена при помощи прибора, представляющего собой W-образную стеклянную трубку диам. 5 *мм.* В первую половину прибора помещали ~ 1 *г* измельченной карамели, а в другую ртуть, образуя таким образом манометр. Соединяя оба открытые концы трубки с вакуум-насосом, создавали в приборе при сильном охлаждении давл. < 0,001 *мм* рт. ст. После этого концы трубки запаивали. Измерения упругости пара над образцами карамели с влажностью 2,6—4,7% при повышении и понижении т-ры показали, что при 50° происходит резкое изменение величины давления пара по сравнению с величиной, соответствующей данной т-ре. Графически можно определить истинную т-ру кипения исследуемой карамели, напр. карамель, содержащая 1° влаги, имеет т. кип. 190°. Применение патоки с глюкозным *экв* 30 дает карамель, устойчивую при 65% относительной влажности воздуха. В. Реутов

37851. Исследование ферментации и сушки бобов какао в Западной Африке. Хауат, Пауэлл, Вуд (Experiments on cocoa drying and fermentation in West Africa. Howat G. R., Powell B. D., Wood G. A. R.), Trop. Agric., 1957, **34**, № 4, 249—259 (англ.)

Сравнивается качество бобов какао солнечной сушки в течение 6—10 дней и сушки в сушилке системы «Chula» в течение суток при 60—80°. Бобы после ферментации содержат 56% влаги. После сушки влажность снижается до 5—8%. При меньшей влажности бобы приобретают излишнюю ломкость и хрупкость, при большей легко развивается плесень. Оптимальная длительность ферментации 6—7 суток, длительность сушки 14 час. при 80°. При этих условиях бобы приобретают яркую окраску и товарный вид, значительно лучший, чем при солнечной сушке. Дана схема сушилки «Chula». См. также РЖХим, 1958, 23073. Т. Ермакова

37852. Глюкозидаза бобов какао и изменение их окраски при ферментации. Форсайт, Кенель (Cacao glycosidase and colour changes during fermentation. Forsyth W. G. C., Quesnel V. C.), J. Sci. Food and Agric., 1957, **8**, № 9, 505—509 (англ.)

Изучена р-ция гидролиза антоциановых пигментов бобов какао под действием глюкозидазы. Методом седиментации Брауна выделяли клетки, не содержащие пигментов, но содержащие глюкозидазу, и клетки, содержащие пигменты (3-β-D-галактозидил- и L-арабинозидил-цианидины), но не содержащие фермента. Из неокрашенных клеток выделяли глюкозидазу и воздействовали ею на клетки, содержащие пигменты, в отсутствие O_2. Установлены оптимальные условия работы глюкозидазы: pH 5—6, 45—50° и отсутствие O_2 (условия нормальной ферментации). Гидролиз пигментов несколько замедляется в присутствии сложных фенолов, так как в этом случае фермент остается прочно связанным с нерастворимой фракцией непигментированных клеток. Несмотря на это, через 4—5 дней пигменты удается полностью расщепить. Псевдо-основания, полученные в результате гидролиза пигментов, бесцветны, но в процессе послеферментационной сушки на воздухе под влиянием полифенолоксидазы семядоли принимают окраску, типичную для ферментированных бобов данного сорта. В. Гурин

37853. Новая установка для производства порошка какао. Серебряков М. Н., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 11, 42—44

Описана установка с замкнутой системой труб для приготовления порошка какао, сконструированная фирмой Шоненбергера. Агрегат состоит из быстроходной молотковой мельницы, воздушного сепаратора, холодильных труб с вентилятором и циклона-сборника и выпускается шести размеров производительностью от 200 до 1250 *кг/час.* Приведены схема установки и ее общий вид. Г. Новоселова

37854. Замечания в связи с предполагаемым содержанием щавелевой кислоты в какао. Рейт (Notities in verband met de beweerde aanwezigheid van oxaalzuur in cacao. Reith J. F.), Voeding, 1957, **18**, № 10, 592—593 (гол.)

Содержание в какао 0,9% щавелевой к-ты не доказано, но такое кол-во безвредно. К. Герцфельд

37855. Темперирование шоколада. Вейногот (Zorgvuldig tempereren voor goede breuk en glans. Wijnoogst H. C. J.), Consudel, 1957, **14**, № 10, 434—435 (гол.)

Описаны типы машин для темперирования шоколадной массы и температурные условия процесса. К. Герцфельд

37856. Реологические свойства шоколадной глазури и ее глазирующая способность. Хейсс, Шрюфер (Das rheologische Verhalten von Kuvertüren und die Beziehung zur Haftmenge. Heiss R., Schrüfer W.), Gordian, 1957, **57**, № 1365, 29—34 (нем.)

Исследуется зависимость между вязкостью (В) шоколадной глазури и кол-вом ее, нанесенной на корпус конфеты. Кол-во глазури на корпусе пропорционально В, толщине слоя и скорости течения струи глазури. Приведена методика определения средней толщины слоя, нанесенного на стеклянную и алюминиевую пластинки, погружением их в глазурь при 38° и взвешиванием через определенные промежутки времени. Исследованы: грубая масса с 90% частиц размером < 36,5 μ и тонкая с 90% частиц < 20,3 μ. Пластич. В пропорциональна пределу текучести и при одинаковой В предел текучести тонкодиспергированной массы значительно выше, чем грубой. Т. Ермакова

37857. Исследования по реометрии и реологии расплавленного шоколада. I. Определение границы текучести. Финке, Хейнц (Untersuchungen zur Rheometrie und Rheologie geschmolzener Schokoladen: Über die Bestimmung der Fließgrenze. Fincke A., Heinz W.), Fette, Seifen Anstrichmittel, 1957, **59**, № 8, 646—651 (нем.)

Границу текучести или напряжение сдвига (НС) шоколадной массы, как в-ва псевдопластич., нельзя определять по методу, применимому для истинно бингамовских тел. НС шоколадной массы определено при разной обработке рабочей поверхности цилиндров ротационного вискозиметра для устранения

скольжения исследуемой массы. Поверхности цилиндров, покрытые, напр., цапонлаком, слоем кварцевого песка (диам. 0,86—0,62) с Al_2O_3, дают НС 735 *дн/см²*, а гладкие полированные поверхности 35 *дн/см²*. Нарезка поверхности цилиндров полностью не устраняет скольжения массы. Показана большая разница величины НС шоколадной глазури, определенной этим методом в сравнении с методикой Бингама.
В. Реутов

37858. **Жировое «поседение» на шоколаде и пралине.** Беккер (Über die Fettreif-Bildung bei Schokoladen und Pralinen I. Becker K.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, **59**, № 8, 636—644 (нем.)

Показано, что переход масла какао в стабильную форму не является исключительной причиной «седения» (С) шоколада. Основной причиной С следует считать ограниченную способность смешивания между собой застывших глицеридов масла какао. Фракция, образующая налет С, имеет пониженное йодное число (33,1) и отличается от масла какао температурой плавления. С шоколадной глазури на пралиновых корпусах связано с диффузией в нее масла ядра орехов, которое в малых кол-вах (<4%) способствует появлению серого налета, а в больших кол-вах тормозит С. Обработка пралиновых корпусов р-ром желатины и агар-агара задерживает диффузию и предотвращает С.
В. Реутов

37859. **Анализ жира шоколадных изделий. I. II.** Ворст (Over de analyse van vetten uit chocoladeartikelen. I, II. Voorst F. Th. van), Chem. weekbl., 1957, **53**, № 15, 170—174 (гол.; рез. англ.), № 32, 443—445 (гол.)

Величина отношения анилиновой точки смеси жиров (не содержащей молочного жира) к йодному числу (по Винклеру) той же смеси составляла 0,83—1,13, во всех образцах с величиной отношения 0,8—0,9 были найдены каменистые клетки, и поэтому в таких случаях рекомендуют микроскопич. исследование шоколада. Большая величина (2,5—5,2) числа масляной к-ты, определенного полумикрометодом (Chem. weekbl., 1937, **34**, 826), показывает, что шоколад изготовлен с сухим молоком.
К. Герцфельд

37860. **Методы анализа Интернационального бюро по какао и шоколаду. Определение точки плавления.**— (Analytical methods of the office international du cacao et du chocolat.—), Rev. internat. chocolat., 1957, **12**, № 5, Analyt. Methods, **1**, 3, (англ.)

Описан метод подготовки пробы масла какао (МК) и 2 метода определения его т-ры плавления. Метод Хинтона (официальный). МК расплавляют при 40°, фильтруют, небольшое кол-во наливают на ртуть (при 15—20°) и оставляют на 1 час. Затвердевшее МК выдерживают при 23—24° в течение 12 час. Соскабливают небольшое кол-во его и помещают на ртуть в приборе. Т-ру ртути медленно поднимают (на 1° в 1 мин.). Метод Финке. Расплавленное МК медленно, при размешивании, охлаждают, выдерживают 2 дня при 10—15° и определяют т-ру плавления в U-образных стеклянных трубках диам. 1,4—1,5 *мм*, укрепленных у шарика термометра и погруженных в воду, нагреваемую со скоростью 1° в 1 мин. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 19618.
Б. Кафка

37861. **Переработка айвы и способы улучшения процесса.** Химено, Гусман, Солер (Factores que afectan la elaboración de carne de membrillo: directrices para su mejora. Gimeno M., Guzman G., Soler A.), Inform. conserv., 1957, **5**, № 44, 4—8 (исп.)

При хранении образцов уваренной мякоти айвы с 40, 50 и 55% сахара скорость желирования (СЖ) и падение веса при хранении уменьшались с возрастанием содержания сахара. СЖ (по росту вязкости) при добавлении 0,2% лимонной (I) или винной к-т возрастала с I несколько быстрее (за 4—6 час. с 50 до 420 *пуаз*). Длительность нагревания мякоти должна быть миним., для 50—60 *кг* время варки ≤ 6—10 мин. Конец варки определяют рефрактометрически; рекомендуют для пульп, содержащих >15% сухого в-ва, 47% сахара и 0,2% **I**, а при меньшем содержании сухого в-ва 49% сахара и 0,2% **I**.
К. Герцфельд

37862. **Исследование процессов студнеобразования фруктовых конфетных масс.** **Кузнецова Л. С., Соколовский А. Л.,** Хлебопекарная и кондитерская пром-сть, 1957, № 6, 7—10

Исследовано студнеобразование конфетных масс по изменению пластич. прочности, измеряемой конич. пластометром, в зависимости от кол-в плодо-ягодного сырья и сахара, влажности, pH. Оптимальная прочность конфетных студней $2 \cdot 10^4$—$3 \cdot 10^4$ *дн/см²*. Возможно изготовление корпусов конфет с влажностью 22—24% (при использовании пюре с хорошей желирующей способностью) вместо 16—13% (по утвержденным рецептурам). Добавление 50% яблочного пюре к абрикосовому или сливовому увеличивает прочность студня и удлиняет процесс студнеобразования. Оптимальный pH конфетно-фруктового студня 3—4.
В. Никифорова

37863. **Объективный метод определения прочности мармеладных студней.** Беленькая (Objektivní kontrolní methoda na stanovení tuhosti ovocných pomazánek. Bělenkaja T.), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 7, 347—349 (чешск.)

37864. **Значение своевременной глазировки корпусов конфет.** Лион (Coating within 24 hours maintains quality. Leon Simon I.), Candy Ind., 1957, **108**, № 2, 7, 12 (англ.)

Отмечено, что корпуса конфет необходимо глазировать не позднее чем через 24 часа после их формования. Приведены рецептуры глазурей, описана технология глазировки. Отмечены преимущества автоматич. глазировки.
М. Ваньян

37865. **Пневматическое бестарное транспортирование сахара.** Фишер (Pneumatic conveying of bulk sugar. Fisher Evan), Manufact. Confectioner, 1957, **37**, № 9, 33—34 (англ.)

Рассмотрено развитие применения пневматич. подачи сырья кондитерской пром-сти. Описана новая пневматич. установка для бестарного транспортирования сахара, обладающая рядом преимуществ. Увеличено кол-во сахара по отношению к кол-ву воздуха (34—91 *кг* сахара на 0,5 *кг* воздуха), что снижает влияние влажности воздуха и снижена скорость движения, вследствие чего практически исключается деградация кристаллов сахара.
В. Никифорова

37866. **К вопросу о фотохимическом изменении глюкозного сиропа при хранении.** Дешрейдер (Notes sur l'alteration photochimique des sirops de glucose stockés. Deschreider A. R.), Rev. ferment. et inds aliment., 1957, **12**, № 3, 145—147 (франц.)

Экспериментально выявлено, что пожелтение глюкозного сиропа (ГС) на свету не связано с воздействием УФ-лучей и не отличается по своему характеру от пожелтения, наблюдаемого при хранении его в темноте. Отсутствует взаимосвязь между содержанием белков и пожелтением. Пожелтение ГС не связано с наличием оксиметилфурфурола, однако наблюдается большее его образование в ГС, легче желтеющем на свету. Указывается, что пожелтение ГС является, по-видимому, следствием окислительных процессов, интенсивность которых, возможно, возрастает в присутствии оксиметилфурфурола.
Г. Ошмян

37867. Помада. Брунон (Pomada. Brunon Philipp), Przegl. piekarn. cukiern., 1957, 5, № 9, 17 (польск.)

Описан процесс получения помады для кондитерского произ-ва. З. Ф.

37868. Фальсификация масляного крема посторонним жиром. Шмидт (Darf «Butterkrem» außer Milchfett andere Fette enthalten? Schmidt F. W.), Zucker- und Süsswaren-Wirtsch., 1957, 10, № 20, 806—808 (нем.)

Масляный крем должен быть изготовлен на сливочном масле. Добавление любого другого жира является фальсификацией. Добавление в крем жиросодержащих вкусовых в-в (какао, нуги, марципана) вполне допустимо. М. Антокольская

37869. Использование в пищевой промышленности лепестков розы *Rosa rugosa*. Мрожевский, Милевский (Wykorzystanie w przemyśle spożywczym płatków róży fałdzistolistnej uprawianej na plantacjach dla produkcji owoców. Mrożewski S., Milewski J.), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 6, 258 (польск.)

Лепестки розы содержат до 80 *мг*% аскорбиновой к-ты. Растертые с сахаром лепестки можно использовать в кондитерском и консервном произ-ве.
З. Фабинский

37870. Производство пищевой желатины для кондитерских изделий. Бронсон (Pure food gelatin in candymaking. Bronson W. F.), Manufact. Confectioner, 1957, 37, № 9, 25 (англ.)

Изложены физ.-хим. основы произ-ва желатины. Путем изменения условий гидролиза коллагена получают желатину с сильно выраженными студнеобразующими или пенообразующими свойствами. В зависимости от назначения желатины регулируют ее способность к студнеобразованию и пенообразованию. Напр., при произ-ве желатины для конфет типа маршмеллоу особое значение придается ее студнеобразующей способности. Малейшее изменение параметров процесса гидролиза (pH, применяемой к-ты, т-ры, продолжительности) влияет на свойства готовой желатины. Исходное сырье также отличается большой изменчивостью. Для стандартизации качества желатины смешивают различные партии. Описывается общепринятая методика определения качества желатины при помощи гелометра Блюма.
Л. Сосновский

37871. Консервирование кондитерских изделий холодом.— (Conservation par le froid des produits de chocolaterie et de confiserie.—), Chocolat., confis. France, 1957, № 124, 17—19 (франц.)

Проведены опыты хранения кондитерских изделий при т-ре от —18° до —75° в течение 9 месяцев. Наиболее выгодно холодильное хранение изделий, содержащих жиры. Требуется влаго- и газонепроницаемая обертка (алюминиевая фольга, полиэтиленовая пленка). Ящики с товаром вскрывают только после длительной выдержки при 21°. При холодильном хранении 13,8% глазированных конфет имели трещины на поверхности глазури, а при глазировании молочным кувертюром трещины имели 28,5% конфет. Наблюдалось улучшение внешнего вида и консистенции при холодильном хранении маршмеллоу: желейных конфет, помадки, крембрюле. Установлена возможность повторного холодильного хранения. В. Реутов

37872. Изучение химического состава и возможности промышленного использования дикорастущих гранатов. Никетич, Гугушевич (Prilog proučavanju divljeg nara kao industriske sirovine. Niketić Gordana, Gugušević Milica), Tehnika, 1957, 12, № 1, Prehranbena ind., 11, № 1, 6—10 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Изучены местные сорта дикорастущих гранатов, полученных из двух различных районов страны с точки зрения возможности их использования в качестве сырья для плодоовощной пром-сти. Средний вес плодов в зависимости от района произрастания колеблется от 100 до 80 *г*, содержание семян обратно пропорционально размеру плода и составляет соответственно 45,4 и 59,0%, содержание кожуры и перегородок 54,6 и 40%, а содержание аскорбиновой к-ты в плодах граната 53 и 28 *мг*%. По сравнению с культурными сортами плоды дикорастущего граната богаче сахарами и особенно к-тами, что обусловливает их более кислый вкус. Семена исследованных сортов граната содержат в %: сухих в-в 28,4—31,2, к-ты 1,4—2,7, сахаров 9,4—11,1, дубильных в-в 0,54—0,81, аскорбиновой к-ты 20—99 *мг*%. Отмечено высокое содержание в кожуре и перегородках гранатов к-т (3—4%), дубильных и пектиновых в-в, обладающих высокой желирующей способностью (2—4%), аскорбиновой к-ты (100 *мг*%). Т. Сабурова

37873. Технологическое сортоиспытание земляники. Вилох (Erdbeersorten und ihre Eignung für die industrielle Verwertung. Wieloch Elisabeth), Lebensmittel-Ind., 1957, 4, № 12, 406—408 (нем.)

Проведено сортоиспытание 9 местных сортов земляники для выявления сортов, наиболее подходящих для произ-ва компотов и джема. По сравнению с американскими сортами земляники, ни один из испытанных сортов не дает высококачеств. компотов. Наиболее удовлетворительные компоты получены из сортов Саксонская и Мице Шиндлер. Напротив, шесть испытанных сортов дают высококачеств. земляничный джем. Приведена таблица хим. состава испытанных сортов земляники. Т. Сабурова

37874. Сравнение трех методов органолептических испытаний на примере определения различия вкуса земляники. Мерфи, Ковелл, Динсмор (An examination of three methods for testing palatability as illustrated by strawberry flavor differences. Murphy Elizabeth F., Covell Milder R., Dinsmore Joseph S., Jr), Food Res., 1957, 22, № 5, 423—439 (англ.)

Испытаны тремя различными методами органолептич. испытаний 3 разновидности свежей земляники, заведомо отличающиеся по вкусу. Наиболее чувствительным оказался метод сравнений попарно с указанием степени различия в каждой паре. С. Светов

37875. Определение дифенила и *о*-оксидифенила в цитрусовых плодах. Бенк, Крель (Zum Nachweis von Diphenyl und *o*-Oxydiphenyl auf Zitrusfrüchten. Benk Erich, Krehl Siegfried), Fruchtsaft-Ind., 1957, 2, № 3, 86—89 (нем.)

Дифенил и *о*-оксидифенил извлекают петр. эфиром и после удаления р-рителя определяют колориметрич. методом, используя р-цию с 2,6-дибромхинонхлоримидом или 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолоном.
Н. Токмачева

37876. Зависимость между химическим составом, физическими свойствами картофеля и его мучнистостью. 1. Физические свойства. Анро, Найлунд (The relation of physical properties and chemical composition to mealiness in the potato. 1. Physical properties. Unrau A. M., Nylund R. M.), Amer. Potato J., 1957, 34, № 9, 245—253 (англ.)

Изучена зависимость между мучнистостью и физ. свойствами мякоти сырого и вареного картофеля; опыты проводили в течение двух сезонов с тремя сортами картофеля. Проведена органолептич. оценка пюре, полученного из вареных испытуемых образцов картофеля, испытана консистенция вареного картофеля по его прочности на разрезание, изучены микроскопич. строение картофеля и набухаемость его

крахмала. Показано, что мучнистость вареного картофеля, определяемая органолептически или по прочности на разрезание, зависит от его сорта и в пределах одного сорта изменяется с изменением уд. веса клубней. Мучнистость картофеля связана с набухаемостью и вязкостью крахмального клейстера и не зависит от величины крахмальных зерен, находящихся в сыром клубне. Т. Сабурова

37877. **Хранение груш и яблок. Лёвель** (Der augenblickliche Stand der Lagerung von Kernobst. Loewel E. L.), Mitt. Dtsch. Landwirtschafts-Ges., 1957, 72, № 30, 736—738 (нем.)

Наблюдения, проведенные в течение 10 лет исследовательской станцией в Йорке (ФРГ), показали, что на лежкость плодов влияют степень спелости, сорт, урожайность, условия ухода, степень повреждения, метеорологич. условия выращивания. Описаны типы хранилищ. В хранилищах с естественным охлаждением т-ра непостоянна — осенью и весной она может повышаться от 5 до 6°, в этих условиях возможно хранить только устойчивые сорта яблок. В холодильниках необходимо хранить яблоки при 0—1°, груши при 1—0° и относительной влажности воздуха 95%. Установлено, что многие сорта хорошо сохранялись при содержании CO_2 7—9%, при 2—4°. Для удаления вредного действия газов, выделяемых яблоками, воздух хранилищ пропускают через поглотители этих газов. В течение двух последних десятилетий потери при длительном хранении плодов снижены до 3—4% по сравнению с 12—15% (в тридцатых годах). М. Мяздрикова

37878. **Заболевание и защита плодов при хранении. Вукович** (Über krankhafte Veränderungen des Lagerobstes und deren Verhütung. Vukovits Georg), Pflanzenarzt, 1957, **10**, № 11, 101—103 (нем.)

Изложены правила хранения яблок в домашних условиях. Рекомендуют перед закладкой на хранение тщательно сортировать плоды по качеству и размеру, поддерживать т-ру подвала ~6°, не допуская повышения >7 и понижения < 3—4°, поддерживать относительную влажность воздуха 85—90%, вентилировать подвал, используя окна и вытяжные трубы, доходящие до дна подвала, перекладывать плоды в ящике стружкой из промасленной бумаги (3—4 *кг* стружки на 100 *кг* яблок). Т. Сабурова

37879. **Газовое холодильное хранение яблок в Англии. 1. Вальтер** (Refrigerated gas storage in Great Britain. Walter Leo), Food in Canada, 1957, 17, № 11, 17—19 (англ.)

В Англии в массовом масштабе производится газовое холодильное хранение яблок при 5° и при содержании в атмосфере камер 8—10% CO_2 и 11—13% O_2. В зависимости от потребности района выращивания применяют холодильные камеры емк. 30—50 *т* или 100—300 *т*. Описана конструкция холодильных камер. Т. Сабурова

37880. **Факторы, влияющие на содержание SO_2 в атмосфере камеры при окуривании столовых сортов винограда. Кант, Нелсон** (Factors affecting the concentration of the sulfur dioxide in fumigation atmospheres for table grapes. Cant Rodney R., Nelson K. E.) Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., 1957, 69, 240—249 (англ.)

Изучено влияние ряда факторов на скорость изменения содержания SO_2 в атмосфере камеры и на скорость его поглощения продуктом. Скорость поглощения SO_2 из воздуха камеры почти не зависит от того, загружена ли камера пустыми деревянными ящиками или заполненными виноградом. Скорость поглощения SO_2 ящиками пропорциональна влажности дерева и повышается с увеличением загрузки камеры. При применении принудительной циркуляции воздуха в камере плотность упаковки винограда и способ установки в штабели почти не влияют на проникновение SO_2 внутрь ящика, и конц-ия SO_2 во всей атмосфере камеры остается равномерной. При отсутствии принудительной вентиляции упаковка винограда и установка в штабели препятствует выравниванию конц-ии SO_2 в атмосфере камеры и в ящиках. Виноград, подвергнутый предварительному охлаждению до 10°, интенсивнее поглощает SO_2, особенно при применении водяного охлаждения, чем виноград с т-рой 32°. Т. Сабурова

37881. **Консервирование апельсинов сорта В. Навель натр-*о*-фенилфенатом и уротропином. Ориуэль-Гаска, Мери-Пуч** (Influencia de algunos factores sobre la aparicion de cierto grado de fitotoxicidad en la naranja «W. Navel» frente al uso del ortofenilfenato sodico-hexamina. Orihuel Gasque Benito, Meri Puig José), An. edafol. y fisiol. veget., 1957, **16**, № 6, 751—783 (исп.; рез. англ.)

Изучено влияние условий обработки апельсинов «Навель» фунгицидами на их внешний вид. Плоды погружали на 12 или 4 мин. при 15° в р-р, содержащий на 100 ч. 2 ч. *о*-натрийфенилфената, 1 ч. уротропина и 0,4 ч. NaOH. Часть плодов затем мыли в течение 80 сек. и осушали теплым воздухом. Мойка способствует уменьшению механич. повреждений кожуры, сохранению зеленоватой окраски кожуры вблизи места прикрепления плодоножки, предотвращает появление мелких изъязвлений кожуры, но снижает стойкость плодов. Осушивание плодов способствует сохранению окраски и уменьшает повреждение кожуры. Более продолжительная обработка фунгицидами только незначительно ускоряла изъязвление кожуры. С удлинением срока хранения ухудшение внешнего вида плодов усиливается. А. Кононов

37882. **Хранение бананов. Цалпатурос А.** (Le problème de la conservation des bananes, après leur coupe. Techniques de compromis entre celles qui utilisent la convection forcée et celles qui utilisent la convection naturelle. Tsalpatouros Alexandre), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 16, 1334—1337 (франц.)

В связи с необходимостью подготовки выпуска справочника по способам хранения бананов изложены соображения по объединению имеющихся многочисленных режимов транспортирования и хранения бананов. М. Серебряков

37883. **Охлаждение плодов в производственных районах. Леопольд** (Obstkühlung im Erzeugergebiet. Leopold Karl-Friedrich), Kälte, 1957, **10**, № 7, 247—252 (нем.)

Описаны склады для хранения плодов при ~ 1°. М. Мяздрикова

37884. **Холодильное хранение плодов. Остертаг** (Zur Frage der Kaltlagerung von Obst. Ostertag A.). Schweiz. Bauzeitung, 1957, **75**, № 31, 489—494 (нем.)

Изучена рентабельность холодильного хранения плодов при 2—4° и относительной влажности воздуха 90—92% или 94—96%. В хорошо изолированной опытной холодильной камере площадью 400 *м*² и высотой 3,5 *м*. 200 *т* плодов хранились с 1-го ноября по 30-е апреля. Описаны холодильная установка и система вентиляции опытной камеры; даны расчеты состояния воздуха в холодильнике, потребления тепла и влаги в различные дни охлаждения, при различных т-ре и относительной влажности наружного воздуха. В большинстве случаев рентабельно широкое применение холодильного хранения для плодов высокого качества. М. Мяздрикова

37885. **Роль дыхания продуктов растительного происхождения в расчетах холодильных установок.** Мольнар (Andningens betydelse hos vegetabiliska produkter ur kylteknisk synpunkt. Molnar A.), Kyltekn. tidskr., 1957, **16**, № 3, 174—180 (шведск.)
Описан метод теплового расчета холодильных помещений для продуктов растительного происхождения с учетом теплового эффекта дыхания и выделения воды, CO_2 и C_2H_4. К. Герцфельд

37886. **Установка для охлаждения плодов и овощей.** Келлер (Mehrzweckanlagen für Obst- und Gemüsekühlung. Keller G. M.), Kälte, 1957, **10**, № 7, 252—255 (нем.)
Описано устройство холодильников для длительного и краткосрочного хранения плодов и овощей. Изучен режим работы опытных хорошо изолированных холодильных камер при хранении плодов и овощей при 0,5 и 10°, относительной влажности воздуха 60—90% с применением спец. приспособлений для увлажнения и осушения окружающего воздуха. Установки, состоящие из одной холодильной машины и одного испарителя, недостаточны для быстрого регулирования условий хранения. М. Мядрикова

37887. **О технологии сушки и обезвоживания яблок.** Саксена, Парекх, Лал (Some technological aspects of drying and dehydration of apples. Saxena S. K., Parekh C. M., Lal Girdhari), Bull. Centr. Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1956, **5**, № 10, 241—246 (англ.)
Обзор. Библ. 85 назв. М. Г.

37888. **Простой способ определения содержания сернистого ангидрида в жидкости. Мейер, Зонневелд** (Praktijkbepaling voor de controle van het SO_2-gehalte in dompelvle — eistoffen. Meijer A., Zonneveld H.), Conserva, 1956, **4**, № 7, 212—214 (голл.)
Для оксидиметрич. определения SO_2 в его водн. р-ре, применяемом для сульфитации резаных плодов перед сушкой, SO_2 отгоняют с током N_2, поглощая SO_2 2%-ным р-ром NaOH, и титруют р-ром $KMnO_4$. К. Герцфельд

37889. **Защита от порчи чернослива с высокой влажностью. Мак-Бин, Джонсон** (Control of spoilage high-moisture prunes. McBean D., Johnson A. A.), Food Preserv. Quart., 1957, **17**, № 3, 48—51 (англ.)
В условиях Австралии проверен разработанный в США метод защиты от плесневения чернослива с повышенной влажностью, посредством добавления в пакеты с черносливом окиси пропилена (I). Чернослив с влажностью 29% и 33% упаковали в пакеты из целлофана марки M.S.A.T 300; из целлофана, покрытого сараном; из полиэтилена; из плиофильма. В пакеты добавляли различные кол-ва I или укупоренные пакеты помещали в камеру с I. Чернослив хорошо сохраняется и плесень не развивается при содержании в атмосфере пакета 1 *мл/л* I. После внесения в пакет I он должен быть закупорен не позже, чем через 5 сек. Оптимальная влажность чернослива 30%. Т. Сабурова

37890. **Столетие производства чернослива в Калифорнии** (California prune industry in century old.—), Industr. Gas, 1957, **36**, № 4, 12—13, 18—19 (англ.)
Описано одно из современных предприятий по сушке чернослива с подробной характеристикой газовой установки для нагревания воздуха. С. Светов

37891. **Влияние опыления препаратом КР-2 на процесс квашения капусты. Николайсен, Бунтрок-Липер** (KP 2-Bestäubung und Sauerkrautbereitung. Nicolaisen W., Buntrock-Pieper R.), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1957, **42**, № 20, 461—462 (нем.)
Изучено влияние опыления свежей капусты при хранении препаратом КР-2, содержащим пентахлорниатробензол на процесс последующего квашения капусты. Опыление препаратом КР-2 удлиняет возможный срок хранения свежей капусты и не оказывает отрицательного влияния на последующий процесс ее квашения. Ни pH капусты, ни скорость кислотообразования, ни качеств. и колич. состав микрофлоры по сравнению с контрольными образцами не меняется. Т. Сабурова

37892. **Сорта томатов и наша консервная промышленность.** Даскалов (Доматовите сортове и нашата консервна промишленост. Даскалов Христо), Селскостоп. мисъл, 1956, **1**, № 10, 613—621 (болг.)

37893. **Сорта томатов и наша консервная промышленность.** Даскалов (Доматовите сортове и нашата консервна промишленост. Даскалов Панайот), Кооперат. земеделие, 1955, № 10, 8—10 (болг.)

37894. **Сорта томатов и наша консервная промышленность (Ответ на статью под тем же названием П. Даскалова). Веселинов** (Доматовите сортове и нашата консервна промишленост. (В отговор на статията под същия надслов от П. Даскалов) Веселинов Евтим), Кооперат. земеделие, 1956, № 5, 30—31 (болг.)

37895. **Транспортирование сырья на консервный завод. Ситон** (Raw product handling to the cannery. Seaton Lyle), Food Technol. Austral., 1957, **9**, № 7, 389—393 (англ.)
Рассмотрена экономичность применения тары для уборки урожая и перевозки плодов и овощей на консервные з-ды, а также вопросы производительности труда и механизации при уборке урожая и перевозках сырья в мелкой и крупной таре, а также перевозках овощей навалом в вагонах, грузовиках, прицепах и цистернах с водяным охлаждением или с дробленым льдом. В. Грживо

37896. **Об очистке картофеля. Харрингтон, Мейер, Олсон, Маллинс, Поттер** (Observations on pre-peeling of potatoes. Harrington W. O., Mayer P. C., Olson R. L., Mullins W. R., Potter A. L., Jr), Food Technol., 1956, **10**, № 8, 347—351 (англ.)
Лабораторные исследования показали, что очистку картофеля от кожуры выгодно производить горячим щел. р-ром. Установлена зависимость между временем очистки, т-рой и крепостью р-ра; оптимальная т-ра 70°. Для некоторых сортов, как «Белая роза», очистку рекомендуют производить механич. путем. Для лучшей сохранности картофель обрабатывают р-ром SO_2, а резаный картофель рекомендуется дополнительно бланшировать 3 мин. в горячей воде при т-ре 70° и вторично обрабатывать SO_2. Охлаждение обработанного картофеля является важной операцией для предохранения от закисания и изменения цвета. Резаный картофель при обработке SO_2 охлаждают до 4°, для цельноочищенного картофеля этого недостаточно и его охлаждают дополнительно в рефрежераторах или в спец. хранилищах при помощи вентилятора. М. Гарденин

37897. **Вода для плодоовощных консервных заводов. Лал, Рангонна** (Water for fruit and vegetable processing plants. Lal Girdhari, Rangonna S.), Food Packer, 1957, **11**, № 10, 7—12 (англ.)
Приведены общие хим. и санитарные требования, предъявляемые к питьевой воде в США. К воде, применяемой на плодоовощных консервных з-дах, предъявляются дополнительные спец. требования в зависимости от стадии использования и характера перерабатываемого сырья. Приведены таблицы нормати-

вов на воду, используемую для общих производственных целей, для изготовления заливочных жидкостей, для бланширования, изготовления газированной воды.
Т. Сабурова

37898. **Новые перспективы компании Libbu.** **Лаэ** (New horizons for Libby's. L a h a y e J. P a u l), Canad. Food Inds, 1957, 28, № 9, 15—22 (англ.)

Описано произ-во овощных консервов, оборудование и организация работы на ф-ках компании Libby в Канаде. Консервирование гороха, свеклы, кукурузы, томатов, пюре из тыквы осуществляют на поточных линиях. Ф-ки выпускают пикули из квашеных огурцов с овощами, квашеную капусту ранних и поздних сортов, консервированные макароны в томатном соусе, соленые маслины. Режим процессов контролируют измерительными приборами с центрального контрольного щита. Приведено 11 фотографий.
А. Кононов

37899. **Термический метод борьбы с вредителями сушеных плодов и овощей на консервных заводах.** Щеголева Г. И., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 11, 23—25

Для термообеззараживания сухих фруктов на конвейерной ленточной сушилке ПКС-20 рекомендуют при работе на двух верхних лентах следующий режим: скорость движения для первой ленты 0,50 *м/мин*, для второй ленты 0,33, время прохождения продукта по ленте соответственно 10 и 15 мин., т-ра на лентах 84 и 78°. Для работы на четырех лентах звездочку цепной передачи редуктора меняют местом со звездочкой первой ленты. Вариатор скоростей устанавливают на пятую скорость и соблюдают следующий режим: скорость движения для первой ленты 1,18 *м/мин*, для второй 0,78, для третьей 0,59, для четвертой 0,47, время прохождения продукта по ленте соответственно 4,2; 6,4; 8,5 и 10,6, т-ра на ленте 84, 78, 75 и 58°, загрузка продукта 8,0 *кг/м²*, 12,1, 16,0 и 20,0. Термообеззараживание можно проводить также в термокамерах. Время нахождения в ней 20 мин. при средней т-ре в камере 82° (в летнее время), 25 мин. при 80° и 35 мин. при 75°. При начальной т-ре сухих фруктов ~0° требуется 25 мин. при 82°. Термообеззараживание значительно дешевле, чем фумигация дихлорэтаном и сероуглеродом.
Г. Новоселова

37900. **Кооперативное товарищество по консервированию томатов в Камаре (Воклюз).** **Морон** (La coopérative de conserve de tomates de Camaret (Vaucluse). M a u r o n P.), Bull. techn. inform. ingrs serv. agric., 1957, № 124, 627—631 (франц.)

Описание работы з-да, принадлежащего кооперативному товариществу. З-д оснащен первоклассным современным оборудованием и выпускает на экспорт высококачественную томат-пасту, содержащую 24—25% сухих в-в. Производительность з-да 3 500 *кг* томатпасты в час. Всего за сезон 1956 г. з-д переработал 13 130 *т* томатов.
Т. Сабурова

37901. **Биологическая стабилизация соков при помощи ионообменников.** **Заллер** (Biologische Stabilisierung von Fruchtsäften durch Behandlung mit Ionenaustauschern. S a l l e r W a l t e r), Fruchtsaft-Ind., 1957, 2, № 4, 131—135 (нем.; рез. рез. англ., франц.)

Изучена возможность консервирования плодовых и ягодных соков удалением из них, с помощью ионообменников леватит KSN и леватит S 100, в-в, необходимых для роста бактериальной флоры (главным образом дрожжей), взамен применяемой ныне более дорогой обработки стерилизацией. При снижении содержания минер. и азотсодержащих в-в достигнута хорошая биологич. стабильность соков, однако хим. состав и питательность последних изменяются настолько, что до нахождения специфически действующих ионитов ввести этот метод в практику нельзя.
М. Серебряков

37902. **Преимущества тепловой ферментации.** **Кребс** (Welche Vorteile bietet die Warmfermentierung? K r e b s J.), Flüssiges Obst, 1957, 24, № 6, 13—16 (нем.)

Для тепловой ферментации сок смешивают с осветляющим препаратом пектинолом при 55—60° (3 *г* пектинола на 1 *кг* сока) и через 45—60 мин. отфильтровывают прозрачный сок. С повышением т-ры ферментация ускоряется, а затем наступает инактивация пектиназы, что обеспечивает сохранение в соке некоторого кол-ва пектина и более высокое качество соков, так как сохраняется их вкус, цвет, вязкость, большее кол-во общих к-т, аскорбиновой к-ты и сухого в-ва, повышается выход сока. Описаны опыты по тепловой ферментации сока черной смородины.
Н. Токмачева

37903. **Влияние температуры и продолжительности хранения на качество замороженных продуктов. VII. Замороженные концентраты апельсинного сока.** **Мак-Коллок, Райс, Бандурский, Джентили** (The time-temperature tolerance of frozen foods. VII. Frozen concentrated orange juice. M c C o l l o c h R. J., R i c e R. G., B a n d u r s k i M a r y B., G e n t i l i B r u n o), Food Technol., 1957, 11, № 8, 444—449 (англ.)

Установлено, что хранение замороженных концентратов апельсинного сока при —23° по сравнению с —18° не дает никаких преимуществ. Как правило, апельсинные концентраты, подвергнутые перед замораживанием предварительному нагреванию, имеют более стойкую консистенцию при всех условиях холодильного хранения и периодич. оттаивания и лучше сохраняют вкусовые качества. Во всех случаях вкус концентратов более стоек, чем консистенция. Содержание аскорбиновой к-ты в замороженных концентратах почти не меняется. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 23087.
Т. Сабурова

37904. **Влияние температуры нагревания на выживание микроорганизмов в апельсинных концентратах и полуконцентратах.** **Патрик, Хилл** (Effect of heat treatment temperatures on the survival of microorganisms in orange concentrates and semi-concentrates. P a t r i c k R o g e r, H i l l E. C.), Citrus Ind., 1957, 38, № 8, 8—10 (англ.)

Сок, сгущенный в 2, 3 и 4 раза, нагревали в течение 3, 6, 12 сек. при 63, 68, 74, 79 и 85° и заражали смесью культур, выделенных со свежих плодов, целых или с механич. повреждениями, или извлекали сок из плодов со склада с признаками порчи. Гибель микроорганизмов в концентратах не была полной после 12 сек. нагревания при 85°, однако эта экспозиция при 74, 79 и 85° обеспечила достаточную стабильность продукта. Кол-во микроорганизмов, выдержавших нагревание, уменьшалось с повышением конц-ии сока, однако при > 74° происходило понижение выживаемости независимо от конц-ии сока. Микроорганизмы концентратов из дефектных плодов более устойчивы к нагреванию. Небольшие колебания pH сока мало влияют на выживание.
А. Кононов

37905. **Улучшение качества соков и концентратов из грейпфрута.** **Уэнзел, Мур** (Increased utilization of grapefruit through improcement in quality of processed products. W e n z e l F. W., M o o r e E. L.), Citrus Ind., 1957, 38, № 9, 16—17 (англ.)

Обсуждены вопросы повышения качества пастеризованных и замороженных грейпфрутовых соков, концентратов и долек путем улучшения агротехники выращивания плодов и усовершенствования технологии произ-ва. Соответствующими агротехнич. приемами можно понизить кислотность плодов или увели-

чить отношение кол-ва сахара к кол-ву к-ты. Усовершенствование методов извлечения сока позволяет значительно понизить горечь и улучшить вкус сока.

Т. Сабурова

37906. Изучение возможности повышения биологической устойчивости виноградных соков обработкой на ионообменниках. Янке, Клемен (Weitere Untersuchungen über die biologische Stabilisierung von Traubesäften mittels eines Ionenaustauschers. Janke Alexander, Klemen Richard), Fruchtsaft-Ind., 1957, 2, № 6, 224—227 (нем.; рез. англ., франц.)

Виноградный сок после обработки ионитом Леватит S 100 при последующем хранении не забраживает даже при условии эксперим. заражения дрожжами. Устойчивость сока по отношению к микроорганизмам достигается удалением азотистых в-в (~ 58% от начального содержания). Среди аминокислот, извлеченных из сока темно-окрашенных сортов винограда, в значительном кол-ве обнаружены методом хроматографии на бумаге аспарагин, аргинин, аланин, γ-аминомасляная к-та. В незначительном кол-ве обнаружены аспарагиновая и глутаминовая к-ты, глутамин, гликокол, треонин, гистидин, валин, лейцин, пролин. Обработка ионитом понижает pH виноградного сока с 3,15 до 1,8. Красящие в-ва частично удаляются. Для регенерирования ионообменника промывают его умягченной водой. Ввиду низкого содержания в виноградном соке витаминов группы B, возможное извлечение их ионообменником практич. значения не имеет.

Т. Сабурова

37907. Изучение возможностей производства виноградного сока в Марокко. Патрон, Свинцов, Мишель (Recherches sur les possibilites de fabrication de jus de raisin au Maroc. Patron A., Swinzow H., Michel F.), Fruits, 1957, 12, № 10, 421—428 (франц.)

См. также РЖХим, 1958, 6260.

37908. Изменение коллоидов при выработке соков из винограда и яблок. Ван-Юнг (Die Veränderug der Kolloide bei der Herstellung von Trauben- und Apfelsäften. Van-Jung A. F.), Fruchtsaft-Ind., 1957, 2, № 4, 135—138 (нем.; рез. англ., франц.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 49998.

37909. К вопросу о роли редуктонов в пищевых продуктах. Чурда (K úloze reduktonů v potravinách. Čurda Dušan), Průmysl Potravin, 1957, 8, № 11, 607—610 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Рассмотрена возможность применения в пищевой пром-сти в качестве антиокислителя редуктоновой к-ты (I), образующейся при кислотном гидролизе пектина. В буферных р-рах I наиболее устойчива и активна при pH 5. Аналогичные результаты получены с яблочным и томатным соками. Кривые ферментативного окисления I близки к кривым окисления аскорбиновой к-ты. По сравнению с последней I обладает более высоким окислительно-восстановительным потенциалом и не является по отношению к ней антиокислителем. Для пищевых продуктов, не содержащих аскорбиновой к-ты, I может быть использована в качестве антиокислителя.

Т. Сабурова

37910. Концентрирование томатного сока. Банльеу (Concentracion de los jugos de tomate. Banlieu J.), Inform. conserv., 1957, 5, № 45, 8—10 (исп.)

Концентрированный томатный сок выпускают в виде соуса с 16—20% сухого остатка (O) и 1% NaCl, концентрата с 22—28% O, двойного концентрата с ⩾ 28% O, тройного с 36% O и 6-кратного с 60% O в виде таблеток, упакованных в парафинированную бумагу.

К. Герцфельд

37911. О давлении в газовой фазе при пастеризации соков, содержащих CO_2. II. Зигрист (Über den Druck in der Gasphase bei der Dauerpasteurisation von CO_2-haltigem Süßmost (II). Siegrist Hans), Fruchtsaft-Ind., 1957, 2, № 6, 209—224 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны методы определения растворимости CO_2, содержания CO_2 в соке, растворимости воздуха и содержания его в соке. Определена теплопередача при пастеризации соков, разлитых в стеклянные бутылки, и замерено развивающееся при этом суммарное давление. Часть I см. РЖХим, 1958, 30628.

Т. Сабурова

37912. Использование определения аммиака альбуминоидов при анализе пищевых продуктов. Часть II. Анализ плодовых соков, пюре и начинок. Митра (Utility of the «albuminoid ammonia» value in the analysis of foodstuffs Part II. Analysis of fruit juices, squashes and cordials. Mitra S. N.), J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1955, 18, № 3, 164—167 (англ.)

Показана возможность отличать натуральные плодовые соки, пюре и начинки от фальсифицированных по содержанию в них азота альбуминоидов (AA). Определено содержание общего азота и AA в соках из разных сортов лаймов, апельсинов, манго, яблок, винограда, томатов, ананасов, гранатов и в натуральных и фальсифицированных продуктах из них. Последние не содержат AA, тогда как натуральные плодовые продукты содержат его 72—220 *γ/г*. В яблоках и манго установлены наибольшие колебания в содержании AA и общего азота. В различных плодах содержание AA коррелирует с содержанием общего азота и последнее можно приблизительно вычислить по первому, определение которого проще (AA/общий азот = 0,44—0,49).

А. Кононов

37913. Вопросы питьевого молока на IV Международном конгрессе по молоку и молочным продуктам. I, II. Пияновский (Mleko spożywcze w problematyce XIV Międzynarodowego Kongresu Mleczorskiego. I, II. Pijanowski Eugeniusz), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 11, 457—461 (польск.)

37914. Актуальные вопросы микробиологии молочной промышленности. Кундрат (Aktuelle Fragen der Milchwirtschaftlichen Mikrobiologie. Kundrat Walther) Dtsch. Molkerei-Ztg, 1956, 77, № 42, 1447—1450 (нем.)

Обзор. Библ. 17 назв.

В. Ф.

37915. Проблема сбора, обработки и трнспортирования молока. Уокер (Problems inherent in the handling and processing of milk at milk factories. Walker L. J.), Monthly Rev. Inst. Weights and Measures, 1956, 64, № 5. Suppl., 8 pp. (англ.)

Переход на систему сбора молока на фермах с применением охлаждающих ванн для хранения молока и вывоз его автомобильными цистернами, вместо фляг; роль заводской лаборатории в повышении качества молока; возможность оснащения крупных ферм холодильными установками, пастеризаторами, молокохранильными танками, машинами для розлива молока; доставка молока в бутылках потребителям непосредственно с ферм, минуя сборные пункты и молочные з-ды.

Г. Титов

37916. Лактоденсиметр или рефрактометр для определения разбавления молока водой. Шилла (Lactodensimeter oder Refraktometer zur Bestimmung verwässerter Milch? Schilla Brigitte), Dtsch. Milchwirtsch., 1956, 3, № 6, 128 (нем.)

Для обнаружения разбавления молока водой в центрифужные пробирки емк. 30 *мл* отвешивают 3 *г* каолина, добавляют 10 *мл* молока, 0,5 *мл* р-ра $CuSO_4$ (17,5 *г* кристаллич. $CuSO_4$ в 100 *мл* воды) или 0,5 *мл* р-ра основного Pb-ацетата и 1 *мл* CCl_4. Пробирки закрывают пробками, встряхивают 0,5—1 мин. и центри-

фугируют 3 мин. Прозрачную жидкость рефрактометрируют. Рефрактометрич. метод более точно обнаруживает фальсификацию молока водой, чем определение плотности молока лактоденсиметром.

Е. Богданова

37917. **Микрометод определения кальция в молоке.** Марье, Буле (Direct microdetermination of calcium in milk. Marier J. R., Boulet M. A.), J. Agric. and Food Chem., 1956, **4**, № 8, 720-722 (англ.)

К образцу молока, содержащему 40—100 γ Са, в колориметрич. трубке колориметра Evelyn добавляют 1 *мл* цитратфосфатного р-ра (36,5 *г* $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ и 7,3 *г* $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ в 1 *г* воды), воды до 5 *мл*, 5 *мл* р-ра, содержащего равные объемы р-ра К-олеата и р-ра желатины [20 *г* обеззоленной желатины растворяют в 800 *мл* воды при 55°, добавляют 20 *мл* конц. NH_4OH и доводят объем водой до 1 *л*]. Таким же образом готовят ⩾4 стандартных р-ров, содержащих 40—100 γ Са и холостую пробу. Стандартный р-р: 2,4972 *г* Са-карбоната, высушенного при 105° 18 час., суспендируют в 200 *мл* воды, добавляют 6,0 *мл* HCl и доводят объем до 1 *л*. 1 *мл* р-ра содержит 1 *мг* Са. Через 20—60 мин. выдержки при ~20° определяют коэф. экстинкции стандартных р-ров и исследуемых образцов с учетом холостой пробы при 420 *мμ*. По сравнению с перманганатным методом данный метод завышает содержание Са на 0,8%. Изучено влияние минер. состава молока на чувствительность метода.

Е. Жданова

37918. **Результаты систематических исследований на бруцеллезные антитела молока, поставляемого на молочные заводы провинции Мюнстер. Цигер** (Fünf Jahre planmäßiger Untersuchung der Anlieferungsmilch in den Molkereien des Regierungsbezirkes Münster auf Bang-Antikörper. Zieger W.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7**, № 11-12, 123—126 (нем.)

При исследовании молока, поставляемого на 103 молочных з-да, наблюдались единичные случаи поступления бруцеллезного молока.

Е. Богданова

37919. **Применение подсчета лейкоцитов для улучшения качества молока. Боленд** (How to use leucocyte counts to improve quality of your milk supply. Boland Herman A.), Amer. Milk Rev., 1956, **18**, № 8, 56—58, 60 (англ.)

Изложены причины, вызывающие повышенное содержание лейкоцитов в молоке. Приведены рекомендации (без методич. указаний) контроля содержания лейкоцитов в молоке, а также мероприятий, способствующих получению доброкачественного молока.

Л. Карунина

37920. **Пригодность метода с дезоксихолат-агаром для определения бактерий группы кишечной палочки. Фучик** (Über die Brauchbarkeit des Desoxycholatagar-Verfahrens für die Bestimmung von coliformen Bakterien. Futschik J.), Molk.- und Käser.-Ztg., 1956, **7**, № 46, 1561—1563 (нем.)

Сравнительным исследованием различных методов определения бактерий кишечной палочки в молоке установлено, что метод с дезоксихолат-агаром является наиболее точным и надежным. Продолжительность анализа ~20 час. Метод дает не только качеств. оценку пробы, но и устанавливает соотношение *Escherichia coli* и факультативных аэробов *Aerobacter aerogenes*, *Proteus vulgaris* и т. д. Испытуемые методы по надежности и пригодности для определения бактерий группы кишечной палочки располагаются в следующей последовательности: метод с дезоксихолат-агаром, методы микро- и макроколи и метод мембранного фильтрования.

Е. Жданова

37921. **Определение в сыром молоке бактерий группы кишечной палочки при помощи поверхностного посева на чашки с эозин-метиленблауагаром. Гиффитс, Поуис-Дейвис, Томас** (The determination of coli-aerogenes organisms in raw milk by surface smears on dried eosin methylene blue agar plates. Griffiths D. G., Powys-Davies Eluned, Thomas S. B.), J. Appl. Bacteriol., 1956, **19**, № 1, 16—19 (англ.)

Определение бактерий группы кишечной палочки в сыром молоке проводили поверхностным посевом 0,1 и 0,2 *мл* соответствующего разведения на поверхность подсушенного агара Левина с эозин-метиленблау и выдержкой посевов при 37 и 30°. Результатами этих исследований не подтверждены данные предыдущих исследований; только ~2/3 колоний, характерных по внешнему виду для кишечной палочки, образовывали к-ту и газ при сбраживании лактозы. Избирательные свойства среды могут быть повышены добавлением пенициллина.

В. Богданов

37922. **О дальнейшем улучшении трифенилтетразолхлорид-агара для определения бактерий кишечной палочки в молоке. Шёнберг, Краус** (Über dine weitere Verbesserung des TTC-Agars zur Bestimmung coliformer Bakterien in Milch. Schönberg F., Kraus H.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7**, № 11-12, 132 (нем.)

37923. **О значении исследования поставляемого на заводы молока на наличие протеолитических бактерий. Шёнберг, Краус** (Zur Bedeutung der laufenden Prüfung der Anlieferungsmilch in Molkereien auf Kaseolyten. Schönberg F., Kraus H.), Arch. Lebensmittelhyg., 1956, **7**, № 11-12, 132—135 (нем.)

Предложена новая питательная среда для определения протеолитич., в частности аэробных спорообразователей: к 125 *мл* 5%-ного профильтрованного и стерилизованного р-ра альбумина добавляют 375 *мл* стерильной дистил. воды, получают 1,25%-ный р-р альбумина, который разливают в стерильные пробирки по 5 *мл*, к нему добавляют 0,1 *мл* исследуемого молока. Пробы выдерживают при 37° 24 часа. По разложению альбумина судят о наличии протеолитич. бактерий.

Е. Богданова

37924. **Современное состояние молоковедения по вопросам обработки и переработки молока. Эк** (Les aspects actuels de la science laitière envisagée sous l'angle de la transformation du lait. Eck A.), Inds agric. et aliment, 1955, **72**, № 2, 93—101 (франц.)

Приведены данные о хим. составе и качестве молока, его контроле, обработке методами пастеризации, стерилизации, облучения. Дан краткий обзор различных методов произ-ва масла, отдельных проблем сыроделия и краткие сведения по экономике молочной пром-сти.

В. Новикова

37925. **Обеззараживание молока суперцентрифугированием. Симонар** (Milchentkeimung durch Superzentrifugen. Simonart Paul), Molk- und Käser.-Ztg, 1956, **7**, № 38, 1303—1305 (нем.)

Промышленные опыты по обработке молока на центрифуге Альфа-Лаваль (производительность 300 *л/час*, ускорение 9000—10 000 *g*) показали, что из молока можно удалить до 98% бактерий. Молоко, обработанное на суперцентрифуге, показало лучшие результаты по редуктазной пробе и большую стойкость в хранении при 15 и 18°, чем пастеризованное молоко. Суперцентрифугирование в комбинации с пастеризацией является лучшим из известных способов обеззараживания молока.

Е. Жданова

37926. **Стойкость пастеризованного бутылочного молока при низких температурах хранения. Кестли, Бинц** (Die Haltbarkeit von pasteurisierter Flaschenmilch bei Kühllagerung. Kästli P., Binz M.), Schweiz. Milchzeitung, 1956, **82**, № 5, 265—272 (нем.)

Пробы пастеризованного бутылочного молока с со-

держанием бактерий < 25 000 в 1 *мл* выдерживали при т-ре 2, 3, 5, 10 и 15° в течение 7 дней. Установлено, что при хранении при 2, 3 и 5° в 75% проб молока кол-во бактерий не повышалось в течение 7 дней. Суточное хранение при 10° повысило кол-во бактерий в 25% проб, 2—5-дневное хранение — в 50% проб. Изменение вкуса и запаха при 15° наблюдалось через 24 часа, а кол-во бактерий возрастало до 1 млн. в 1 *мл*.

Е. Богданова

37927. **К вопросу исследования стойкости питьевого молока.** Томазов (Zur Haltbarkeitsprüfung der Trinkmilch. Thomasow Johann), Milchwissenschaft, 1956, **11**, № 5, 156—163 (нем.)

Приведена схема оценки качества молока. Установлено, что молоко, подвергнутое кратковременной пастеризации, более стойко в хранении, чем молоко высокотемпературной пастеризации. Общее кол-во бактерий и резазуриновая проба позволяют судить о стойкости молока; прямой связи между титром кишечной палочки и стойкостью не установлено.

Е. Богданова

37928. **Стерилизация в молочной промышленности.** Херрид (Impact of higt pasteurisation temperatures on the dairy industry. Herreid Ernest O.), Irish Agric. and Creamery Rev., 1955, **18**, № 253, 16—18; № 254, 22—23 (англ.)

Изложены преимущества стерилизации молока перед пастеризацией.

Г. Н.

37929. **Температурный коэффициент расширения сырого молока.** Шорт (The temperature coefficient of expansion of raw milk. Short A. L.), J. Dairy Res., 1955, **22**, № 1, 69—73 (англ.)

Изучение соотношения между плотностью сырого молока при т-рах 10—45° и его хим. составом (содержание жира и сухого обезжиренного остатка).

В. Н.

37930. **Количество и типы спор аэробных мезофильных бактерий в молоке до и после стерилизации в условиях производства.** **Франклин, Вильямс**, Клегг (A survey of the number and types of aerobic mesophilic spores in milk before and after commercial sterilization. Franklin J. G., Williams D. J., Clegg L. F. L.), J. Appl. Bacteriol., 1956, **19**, № 1, 46—53 (англ.)

Молоко до и после стерилизации в условиях произ-ва исследовалось в течение 18 месяцев на наличие спор аэробных бактерий. Кол-во последних в сыром молоке подверждено сезонным колебаниям и зимой выше, чем летом. Эта тенденция не отмечена в стерилизованном молоке. Содержание спор в сыром молоке колебалось в пределах 0—700/100 *мл*, а в стерилизованном 0—1,1/100 *мл*. В сыром молоке преобладали *Bacillus licheniformis*, в стерилизованном — *Bacillus subtilis*.

В. Богданов

37931. **О зависимости редуктазной пробы [молока] от температуры.** **Фучик, Поль** (Ein Beitrag zur Abhängigkeit der Reduktaseprobe von der Temperatur. Fütschik Johann, Pohl Werner), Milchwiss. Ber., 1955, 5, № 2, 61—66 (нем.)

37932. **О резазурин-редуктазной пробе для оценки качества молока.** **Зих** (Die Resazurin-Reduktionsprobe fördert die Qualitätsbezahlung der Milch. Sych E.), Dtsch. Milchwirtsch., 1956, **3**, № 10, 224—226 (нем.)

Обзор. Библ. 9 назв.

Е. Б.

37933. **Применение солей тетразолия в бактериологии молока.** **Манн** (Tetrazolium salts in dairy bacteriology. Mann E. J.), Indian Dairyman, 1956, 8, № 5, 136—137 (англ.)

Соли тетразолия, в частности хлористый трифенилтетразолий (I), применяют для редуктазной пробы при определении качества молока. Проба основана на способности бактерий восстанавливать бесцветный I до трифенилформазана, который имеет красный цвет. Лучшие результаты получаются при добавлении 0,5 *мл* 1%-ного р-ра I к 5 *мл* молока. При наличии в молоке большого кол-ва бактерий красная окраска появляется через 3—6 мин.; при малой обсемененности молока через 2—3 часа. I может быть использован для открытия в молоке антибиотиков; при использовании в качестве тест-организма *Streptococcus thermophilus* возможно установить наличие в молоке 0,04 м. е. пенициллина, 0,2 μг ауреомицина, 0,25 μг террамицина и 4,0 μг стрептомицина. Соли тетразолия можно применять для установления мастита, определения кишечной палочки и при кольцевой пробе на наличие *Brucella abortus*. Библ. 8 назв.

В. Богданов

37934. **Скорость роста чистых культур некоторых термостойких бактерий и их влияние на результаты определения стойкости молока.** **Вильямс** (The rates of growth of some thermoduric bacteria in pure culture and their effects on tests for the keeping quality of milk. Williams D. J.), J. Appl. Bacteriol., 1956, **19**, № 1, 80—94 (англ.)

Определена скорость роста в бульоне с глюкозой и в стерильном пастеризованном молоке при 37,5 и 15° термостойких бактерий (аэробные споровые палочки — 3, стрептококки — 3, *Corynebacterium lacticum* — 1, микрококки — 4 вида). Не установлено подавляющего действия пастеризованного молока на спорообразующие бактерии и стрептококки. Размножение микрококков и *C. lacticum* наступало только после длительного периода. Микрококки и *C. lacticum* оказывали незначительное влияние на стойкость пастеризованного молока при хранении.

В. Богданов

37935. **К вопросу о консервировании молока молекулярным кислородом, находящимся под высоким давлением.** **Копытин** (Contribution a l'étude de la stabilisation du lait lar l'oxygène moléculaire maintenu à une pression élevée et continue. Kopytine Nicolas.), Ann. Gembloux, 1955, **61**, № 1, 35—48 (франц.)

По методу Визера в пастеризованное бутылочное молоко, охлажденное до 8°, вводят O_2 под давл. 8—10 *атм*. Бутылки с молоком снабжены особыми капсюлями, обеспечивающими герметичность укупорки. Проверка метода показала, что молоко обладает высокой стойкостью (15—18 дней), в особенности при низкой т-ре хранения, благодаря антибиотич. свойствам O_2, снижающего как общую бактериальную обсемененность, так и титр кишечной палочки в молоке. Органолептически молоко характеризуется хорошим качеством. Недостатком метода является обильное пенообразование при откупоривании и кипячении.

В. Новикова

37936. **Кристаллизация лактозы в замороженном молоке.** **Тесье, Роз, Лусена** (Lactose crystallization in frozen milk. Tessier H., Rose Dyson, Lusena C. V.), Canad. J. Technol., 1956, **34**, № 3, 131—138 (англ.)

Описан дилатометрич. способ определения лактозы, выкристаллизовавшейся из замороженного молока. Установлено, что кристаллизация лактозы из замороженных р-ров зависит от тех же факторов, что и кристаллизация из р-ров при более высоких т-рах. Наиболее важными из этих факторов являются активность подходящих зародышей кристаллов, т-ра и степень пересыщенности. Нагревание образцов до 66 и 82° замедляет образование центров кристаллизации, но не изменяет скорости кристаллизации, если она уже началась. Более слабая кристаллизация лактозы из искусств. сыворотки, чем из воды, указывает на влияние степени пересыщенности. Низкие т-ры увеличивают степень пересыщенности, но уменьшают скорость кристаллизации. Кристаллизация лактозы тесно связана с выпадением в осадок казеина из заморо-

женного молока, и факторы, управляющие этими процессами, влияют на пригодность замороженного молока к хранению. В. Никонова

37937. **Точка замерзания и содержание сухих обезжиренных веществ в молоке (Канада, провинция Онтарио). Брайант, Бригс** (Freezing points and solids-not-fats content of some Ontario milks. Bryant L. R., Briggs D. A.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1956, 35, № 11, 30, 32, 54 (англ.)

Колебания в содержании сухих обезжиренных в-в молока в исследуемых образцах составляли 7,69—8,81%, среднее содержание 8,21%. Средняя т-ра замерзания этих образцов — 0,54° с колебаниями ± 0,007°. Н. Бойко

37938. **Изучение физико-химических свойств молока. Часть V. Вязкость молока. Пури, Гупта** (Studies in physico-chemical properties of milk. Part V. Viscosity of milk. Puri Balwant Rai, Gupta Harkrishan), Indian J. Dairy Sci., 1955, 8, № 2, 78—82 (англ.)

37939. **Достижения в области анализа молока и молочных продуктов и обнаружения их фальсификации. Митра** (Some recent progress in the analysis of dairy products and detection of adulterants. Mitra S. M.), Indian Dairyman, 1956, 8, № 7, 208—209 (англ.)

Обзор. Библ. 14 назв. З. Л.

37940. **Хранение индийских сладких молочных продуктов. Предварительное изучение «шрикханд вади» и сладкого молока. Дейт, Бхатия** (Preservation of Indian milk sweets some preliminary studies on Shrikhand wadi and milk burfee. Date W. B., Bhatia D. S.), Indian J. Dairy Sci., 1955, 8, № 2, 61—66 (англ.)

37941. **Молочный завод в Колорадо (США). Кершвинг** (Single processing room, truss roof, unique features of Colorado plant. Kirschwing Burden), Amer. Milk Rev., 1955, 17, № 3, 62, 64, 66 (англ.)

Особенностью предприятия является единый центральный производственный зал площадью 613 $м^2$, вокруг которого расположены вспомогательные помещения. Краткое описание конструкции здания, обеспечивающей экономичность при его эксплуатации. В. Страхов

37942. **Новый завод по переработке молока в Швеции. Карл** (70.000m³ luft. Ett modernt svenskt mejeri Carl H. L.), VVS, 1956, 27, № 5, 113—114 (шведск.)

Завод перерабатывает 100 000—150 000 *л* молока в день. Ежедневная выработка масла составляет 10 000 *кг*; расфасовка масла производится машиной производительностью 0,5 *кг/сек*. З-д вырабатывает значительное кол-во сыра, в том числе сыр Порт-салют в кол-ве 1 000 головок и 2 500 коробок плавленого сыра в день. Л. Кондратьева

37943. **О новом специальном кислом молоке биогурте. Фриц** (Über die neue Sauermilch-Spezialität Bioghurt. Fritz A.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 8, 616—618 (нем.)

Обзорная статья о питательной ценности и лечебном значении кисломолочных продуктов, в том числе биогурта. Приведены рецептура приготовления биогурта, микрофлора закваски и его свойства. Библ. 19 назв. Р. К.

37944. **Проверка чистоты культур молочнокислых бактерий. Дубинский Р.,** Молоч. пром-сть, 1955, № 8, 31—32

37945. **Технические и экономические проблемы производства, обработки и распределения сгущенного и уперизированного молока. Цолликофер** (Problemas tecnicos y económicos de la preparación, tratamiento y distribución de las leches condensadas, uperizadas, evaporadas y otras en los países cálidos. Zollikofer E.), Rev. esp. lechería, 1956, № 19, 11—18 (исп.)

37946. **Графический метод определения необходимых добавок обезжиренного молока и сахара в производстве сгущенного молока с сахаром. Кокс** (An easy graphical method for determining the amounts of standardisation and sugar additions in condensed milk manufacture. Cox C. P.), Dairy Ind., 1956, 21, № 11, 875—876 (англ.)

Описан метод построения номограммы, позволяющей определить кол-ва добавок обезжиренного молока и сахара на 10 *кг* молока с данным соотношением сухого обезжиренного остатка и жира для получения стандартного сгущенного молока с сахаром. Дано теоретич. обоснование предложенного графич. метода. Приведены принципиальная схема построения номограммы, образцы номограммной сетки и линейки для нанесения на нее соответствующих точек. Весовое отношение сухого обезжиренного остатка к жиру в сгущенном молоке принято по английскому стандарту 22 : 9, а весовое отношение сахара к сухому остатку молока 1,4 : 1. Приведена таблица для определения требующегося кол-ва сахара на 10 *кг* первоначального молока, нормализованного обезжиренным молоком до различного содержания жира в пределах 3,0—4,0%. М. Бенсон

37947. **Влияние кормления коров кислым жомом на качество сгущенного молока с сахаром. Кивенко С., Карунина Л.,** Молоч. пром-сть, 1955, № 8, 29—30

37948. **Состав сливочного мороженого. Дал** (Composition of ice cream. Dahle C. D.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1956, 35, № 8, 46—47 (англ.)

Приведены состав сливочного и сливочно-шоколадного мороженого и характеристика каждого из компонентов. Предложено несколько рецептов для обоих видов мороженого. Б. Х.

37949. **Упрощенный расчет нормализации высокожирных сливок. Осауленко С.,** Молочн. пром-сть, 1955, № 8, 22—23

37950. **Изменения физико-химических констант молочного жира. Пуренас, Гринене** (Pieno riebalų fizinių-cheminių konstantų kitimas. Purėnas A., Grinienė E.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1957, 7, 33—40 (лит.; рез. русск.)

Значительное колебание отдельных констант молочного жира коров литовской чернопестрой породы в разные периоды года связано с различием корма скота. Характер изменения констант отличается от изменения констант молочного жира других пород скота, находящегося в иных географич. и климатич. условиях. Исследованный молочный жир отличается высоким содержанием ненасыщ. жирных к-т в летние месяцы и особенно низким их содержанием в зимние. Это отрицательно влияет на стойкость масла при хранении и его консистенцию. Лактационный период оказывает наибольшее влияние на содержание в жире летучих жирных к-т и к-т с малым мол. весом. Число Рейхерта — Мейссля и число омыления постепенно уменьшаются в течение лактационного периода и повышаются в конце. Значительного различия в составе молочного жира коров в период от первой до восьмой лактации не установлено. Из резюме авторов

37951. **Устойчивость вкуса консервного масла. Хансен, Вуд, Торнтон** (Flavour stability of canned butter. Hansen H. A., Wood F. W., Thornton H. R.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1956, 35, № 10, 31—32, 34, 36, 42 (англ.)

Проведено сравнение устойчивости вкуса масла,

консервированного обычным и улучшенным способами, хранившегося 6—19 месяцев. При улучшенном способе воздух из банок, наполненных маслом, эксгаустировали в условиях вакуума и закатывали их в атмосфере азота. Герметически закрытые банки с консервным маслом нагревали в течение 10 мин. при 77—82° и охлаждали до 38°. Затем жидкость эмульгировали и доводили до твердого состояния на механич. встряхивателе при —20° и хранили при +21 и +32°. Для предупреждения разрушения эмульсии в масло, хранившееся при 32°, предварительно добавляли 5% гидрогенизированного рафинированного хлопкового масла. Масло, консервированное обычным способом и хранившееся при т-ре 7° и выше, сохраняло хороший вкус недолго. Масло, консервированное улучшенным способом и хранившееся при 20° и при 32°, не изменяло вкуса в течение 6 месяцев. При дальнейшем хранении вкус масла несколько ухудшался: масло, хранившееся при 20°, приобретало легкий салистый привкус, а масло, хранившееся при 32°, прогорклый и сырный запах. Интенсивность посторонних привкусов не увеличивалась до 19-го месяца хранения. Добавление различных антиоксидантов незначительно влияет на вкус масла, консервированного улучшенным способом. Результаты органолептич. оценки подтверждены хим. анализами. В. Никонова

37952. Современная механизированная линия производства сливочного масла. Машек, Ведлих (Navrh nové strojní linky na výrobu másla. Wašek Jaroslav, Vedlich Miloslav), Průmysl potravin, 1955, 6, № 10, 508—510 (чешск.)

37953. Исследовательские работы в области сыроварения. Цесуль (Prace badawcze w zakresie serowarstwa. Cesul Jan), Przem. epozywczy, 1956, **10**, № 10, 403—406 (польск.)

Обзор. Библ. 30 назв. З. Ф.

37954. Качество молока для производства сыра. Шульц (Aptitude du lait à la fromagerie en ce qui concerne la fabrication des fromages à partir de lait pasteurisé. Schulz M. E.), Techn. lait, 1956, **12**, № 211, 20—22 (франц.)

Доклад для специалистов молочной пром-сти (Осло, 25 апреля 1956 г.). А. Орлов

37955. Развитие бактериологии сыра. Матссон (Ostbakteriologins utveckling. Mattsson Rainer), Mejeritidskrift, 1956, **18**, № 5, 135—139 (шведск.)

Краткий обзор развития бактериологии сыров с возникновения сыроделия до настоящего времени; краткий перечень важнейших последних работ скандинавских стран, в частности Швеции. Л. Кондратьева

37956. Некоторые свойства лактобацилл, выделенных из датского сыра. Ман (Enige eigenschappen van staafvormige melkzuurbacterien, geisoleerd uit Nederlandse kaas. Man J. C. de), Nederl. melk- en zuiveltijdschr., 1956, **10**, № 3-4, 240—260 (гол.; рез. англ.)

37957. Бактериофаг в сыроделии и меры борьбы с ним. Баумгертнер (Der Bakteriophage in der Käserei und Maßnahmen zu seiner Bekämpfung. Baumgärtner H.), Dtsch. Milchwirtsch., 1955, **2**, № 11, 247—248 (нем.)

Краткое изложение статьи Гибшмана и Белоусова (см. РЖХим, 1956, 73583). А. П.

37958. Регулирование отношения казеин : жир в молоке для приготовления сыра. Долби, Харкнесс (Abjustment of casein (fat ratio of milk for cheesemaking. Dolby R. M., Harkness W. L.), New Zealand J. Sci. and Technol., 1955, **A37**, № 1, 68—82 (англ.)

37959. Потери жира и белка при производстве эмментальского сыра. Талер (Schwimmfelt und Schwimmkäse in der Emmentalerkäserei. Thaler Sebastian), Österr. Milchwirtsch., 1955, **10**, № 6, 82—83 (нем.)

37960. Опыты применения белков крови убойных животных в производстве диэтических сыров. Ряховский В. И., Тр. Алма-Атинск. зоовет. ин-та, 1956, **9**, 287—290

Для приготовления опытных сыров к сыворотке крови добавляли 25—50% молока и нагревали до 75—80° до свертывания белков. Массу прессовали или же после добавления 5—10% кислой молочной сыворотки укладывали в марлевые мешочки для стекания жидкости; сырное тесто смачивали еще раз кислой молочной сывороткой, добавляли 50% сырного молочного теста (для произ-ва голландского сыра) и прессовали. Посол и созревание проводили в условиях для голландского сыра. Аналогично готовили сыры с добавлением дефибринированной крови и форменных элементов крови. Установлено, что развитие бактерий и плесеней при 8—13° на этих сырах выражено слабее, чем на молочных сырах. С увеличением влажности сыров и повышением т-ры до 20° и более рост микроорганизмов ускорялся и сыры размягчались. Просаливание опытных сыров также протекало медленнее, чем молочных сыров. Опытные сыры, особенно сладкие (с добавлением 20% сахара в сырное тесто), имели хорошие органолептич. качества. А. Прогорович

37961. Пороки корки сыра и их предупреждение. Петерсен (Käse-Rindenfehler — ihre Verhütung und Bekämpfung. Petersen Nis), Österr. Milchwirtsch., 1955, **10**, № 8, 101—103 (нем.)

37962. Влияние солей на качество плавленого сыра. Богач (Vliv țavicích soli na jakost tavených sýrů. Boháč Vlastimil), Průmysl potravin, 1956, 7, № 12, 576 (чешск.)

Опыты по приготовлению плавленого сыра из моравского сыра с применением чистых фосфатов дали лучшие результаты, чем с применением нитратов. Г. Т.

37963. Механизированное сыроделие в Германии.— (Mechanised cheesemaking in Germany.—), Irish Agric. and Creamery Rev., 1955, **18**, № 261, 20—21 (англ.)

Краткие сведения о применении современного механизированного сыроизготовителя Штейнеккера. Последний внешне напоминает вертикальный молочный танк, имеет двойные стенки для впуска пара или воды, днище с достаточным уклоном для стекания сыворотки и сгустка и механич. устройство для разрезания и размешивания сгустка с приводом от электродвигателя, направление вращения которого может изменяться при помощи спец. бесступенчатого редуктора. Сыроизготовитель может применяться для произ-ва твердых и мягких сыров. Кратко описана техника обработки сгустка. В. Страхов

37964. Предварительные данные по выработке сортовых сыров из буйволиного молока. Ахундов Д. М., Тр. Азерб. с.-х. ин-та, 1955, **3**, 25—28 (рез. азерб.)

37965. Определение жира в сыре по ван-Гюлику. Дубров (Zur Käsefettbestimmung nach van Gulik. Dubrow Heinz), Molk.- und Käser.-Ztg, 1956, **7**, № 25, 817—819 (нем.)

Бутирометрический метод ван-Гюлика рекомендуется для определения содержания жира в различных сортах сыра. Е. Ж.

37966. Стерилизация молочных бутылок. Франклин, Клегг (Problems affecting the sterilisation of milk bottles. Franklin J. G., Clegg L. F. L.), Dairy Inds, 1956, **21**, № 6, 454—460 (англ.)

Изложены результаты опытов и приведены графики, характеризующие резистентность спор *Bacillus subtilis* в зависимости от конц-ий р-ров NaOH, т-ры и

длительности обработки. Доказано, что при нормальном режиме работы бутыломоечной машины не обеспечивается стерилизация всех бутылок, так как споры защищены пленками из составных частей молока, поэтому требуется более длительное воздействие моющего р-ра.
Г. Титов

37967. **Основы процесса химической очистки в молочной промышленности. Ч. 1. Моющие средства. Фудали** (Zasady chemicznego procesu czyszczenia w przemyśle mleczarskim. Część I. Tworzywa środków czyszczących. Fudali Teöfil), Przegl. mleczarski, 1956, № 12, 15—16 (польск.)

Приведены общие свойства в-в (каустич. соды, силикатов, Na-фосфата, Na-пирофосфата и др.), применяемых для очистки оборудования и аппаратуры в молочной пром-сти.
З. Ф.

37968. **Улучшенный способ очистки молочного оборудования без разборки. Глейзбер** (Better cleaning in C. I. P. systems. Glazier Lynn R.), Amer. Milk Rev., 1955, **17**, № 5, 54, 56, 127 (англ.)

Описание измененной схемы очистки аппаратуры, входящей в состав линии кратковременной высокотемпературной пастеризации молока, без разборки оборудования. При улучшенном способе предусматривается разделение циркулирующего моющего р-ра на два потока, что повышает эффективность очистки.
В. Страхов

37969. **Модифицированный метод Гербера для определения жира в казеине. Фокенхан** (A modified Gerber method for the estimation of fat in casein. Falkenhahn W. V.), Austral. J. Dairy Technol., 1956, **11**, № 2, 66—68 (англ.)

2,82 *г* размолотого и просеянного казеина переносят в пробирку с 9 *мл* 3%-ного р-ра буры и помещают в баню с т-рой 80—83° до растворения казеина. В горячий р-р казеина добавляют 1 *мл* амилового спирта, охлаждают до 20° и добавляют 9 *мл* H_2SO_4, уд. в. 1,825. Т-ра должна быть $\leqslant$80—95°; жидкость переносят в бутирометр для обезжиренного молока со шкалой на 4% и ценой деления 0,05%. Пробирки обмывают горячим р-ром H_2SO_4 ($\sim$68°), уд. в. 1,53. Бутирометры центрифугируют 7 мин., при показании бутирометра <1% центрифугируют вторично 4 мин. Расчет: % жира = (показания бутирометра $\times$ 4) + 0,3. Ошибка метода для кислотного и сычужного казеина по сравнению со стандартным весовым методом $\pm$ 0,2%.
Н. Бойко

37970. **Влияние трех различных по питательности кормовых рационов и возраста животного на качество говядины. I. Вкусовые качества и кулинарные характеристики мяса, содержание влаги, жира и азота. II. Цвет, общее содержание железа, pH. III. Содержание витамина B_{12}. Джейкобсон, Фентон** (Effects of three levels of nutrition and age of animal on the quality of beef. I. Palatability, cooking data, moisture, fat, and nitrogen. II. Color, total iron content, and pH. III. Vitamin B_{12} content. Jocobson Marion, Fenton Faith), Food Res., 1956, **21**, № 4, 415—426; 427—435; 436—440 (англ.)

I. Исследовано мясо 24 телок голштейнской молочной породы крупного рогатого скота в возрасте 32, 48, 64 и 80 недель, выращенных на различных по питательности рационах. Мясо замораживали при —23°, хранили 3—8 месяцев и затем запекали. Установлено, что с увеличением питательности рациона возрастали вес мускулов и содержание жира в них; влажность сырого мяса уменьшалась. Существенных изменений в общем содержании азота и нежности мяса, определяемой усилием резания на тендерометре Уорнера — Брацлера, не отмечалось. Средние величины потерь при запекании мяса составляли (в %): вес 18; сок 3,9; коагуляция 2,9; испарение 14,2. Зависимости между питательностью рациона и этими величинами не обнаружено. Лучшие вкусовые качества мяса и увеличение нежности длиннейшего мускула спины отмечены для рациона повышенной питательности. С увеличением возраста повышались вес туши, содержание жира и азота в мясе, а также усилия резания на тендерометре. При запекании не обнаружено закономерных изменений потерь веса и влаги, но наблюдалась тенденция к уменьшению кол-ва сока и коагулированных в-в. Отмечено небольшое, но постоянное снижение влажности мяса. Наиболее высокую оценку вкуса, сочности, аромата и нежности получило мясо животных 48-недельного возраста.

II. Цвет определяли в сыром и запеченном мясе колориметром Хантера на образцах толщиной 25 *мм*, нарезанных поперек мышечных волокон, после 30 мин. воздействия воздуха на поверхность разреза. Содержание железа и pH определяли в сыром мясе. Интенсивность красной окраски, особенно в полуперепончатом мускуле, увеличивалась с возрастом животного и повышением питательности рациона независимо от изменений pH, которые в течение 7-дневного созревания мяса были незначительны. Общее содержание железа в мясе повышалось с возрастом животного, начиная от 32 и до 80 недель, и с увеличением питательности рациона. При повышенной питательности последнего мясо содержало железа на 20—30% больше.

III. В 32- и 48-недельном возрасте мышечная ткань животных, получавших рацион пониженной питательности, содержала меньше витамина B_{12} по сравнению с другими группами животных. В дальнейшем содержание витамина значительно увеличивалось, независимо от питательности рациона, и в возрасте 64 недель было примерно одинаковым у всех животных.
Г. Любовский

37971. **Определение сульфидов, образующихся при облучении мяса γ-лучами, с помощью N,N-диметил-*п*-фенилендиамина. Марбак, Доти** (Sulfides released from gamma-irradiated meat as estimated by condensation with N,N-dimethyl-*p*-phenylenediamine. Marbach E. P., Doty D. M.), J. Agric. and Food Chem., 1956, **4**, № 10, 881—884 (англ.)

Для определения небольших кол-в H_2S, образующегося при облучении мяса, применена р-ция между H_2S и N,N-диметил-*п*-фенилендиамином с образованием метиленового синего (I). Летучие соединения, образующиеся при облучении мяса и имеющие специфич. запах, с током N_2 пропускают через уловитель, содержащий гидроокиси кадмия и натрия. При добавлении в уловитель смеси, состоящей из р-ра аминокислоты и р-ра Рейсснера (67,6 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в 500 *мл* дистил. воды, смешивают с 500 *мл* р-ра HNO_3, содержащего 72 *мл* конц. HNO_3, уд. в. 1,42), и встряхивании появляется окраска. Интенсивность окраски I измеряется в электрофотоколориметре при 665 *мμ*. Метод может быть использован для колич. определения H_2S в кол-ве 2—16 γ. Предварительные данные показывают, что свободный H_2S возможно не присутствует в облученном мясе, а образуется в уловителе из серусодержащих летучих соединений. Меньшее кол-во H_2S определено в облученной жирной говядине, содержащей $\sim$20% жира, чем в тощей, содержащей <10% жира.
С. Елманов

37972. **Оценка качества импортируемого шпига. Петерс** (Die Beurteilung von eingeführtem Speck. Peters W.), Arch. Lebensmittelhyg., 1955, 6, № 13—14, 153—154 (нем.)

37973. **Определение борной кислоты в ливерной колбасе. Стас** (Boorzuurbepaling in leverworst. Stas M. E.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 47, 839 (голл.)

Определение борной к-ты (I) в ливерной колбасе по

нидерландским нормам испытаний мясных продуктов дало удовлетворительные результаты при замене 4 н. NaOH на 8 н. NaOH. Содержание I, определенное по измененной методике, составляет 97,7—98,9% от фактического. К. Герцфельд

37974. **Новая технология производства мясных консервов. Бармаш А. И.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 9, 13—17

Описание новой технологии, основанной на дифференцированной обработке сырья в зависимости от его кулинарных особенностей, частичном обезвоживании сырья тепловой обработкой (варкой или обжариванием) в прессованном виде в цилиндрич. формах и стерилизации при т-ре 115—120° или двукратной стерилизации при 100° для повышения устойчивости консервов при хранении. Изложена технология произ-ва мясных консервов с крупой и механизация процесса консервирования языков. А. Прогорович

37975. **Консервы из мяса птицы. Москалева О.,** Мясная индустрия СССР, 1957, № 6, 23—24

Изложена технология изготовления новых видов консервов: «цыпленок в желе» (банка № 13), консервы из гусиного мяса с гарниром, «потроха гусиные в томатном соусе». Образцы консервов одобрены конференцией специалистов консервной пром-сти в Одессе в апреле 1957 г. А. П.

37976. **Использование яиц в приготовлении теста. Часть II. Брюнери** (Le uova in pastificazione. Parte II. Brunerie Georges), Tecn. molit., 1957, 8, № 3, 99—101, 103—104 (итал.)

Описаны методы сортировки и способы хранения яиц, а также требования, которым они должны отвечать. Начало см. РЖХим, 1957, 67785. А. Марин

37977. **Научно-исследовательские работы в области хранения и обработки рыбы. Тарр** (Research on fish preservation and processing. Tarr H. L. A.), Food Manufacture, 1956, 31, № 6, 239—243 (англ.)

Изложены результаты н.-и. работ, проведенных Тихоокеанской рыбной опытной станцией в Ванкувере (Британская Колумбия) по вопросам замораживания, хранения и транспортирования рыбы с применением $NaNO_2$, пенициллина, ауреомицина, а также по сушке рыбной муки. Л. К.

37978. **О замораживании рыбы на траулерах. Грайндрод** (Britain pioneers in freezing fish at sea. Grindrod John), Canad. Fisherman, 1956, 43, № 6, 4, 6 (англ.)

Описание реконструированного и оборудованного для проведения исследовательских работ по замораживанию рыбы в море траулера «Northern Wave». Траулер оборудован спец. морозильной установкой и трюмами для хранения мороженой рыбы. Л. К.

37979. **Определение качества тунца в замороженном состоянии. Даваль** (Etudes sur un mode d'inspection de la qualite du thon à l'état congelé. Daval René), Pêche maritime, 1957, 36, № 951, 257—258 (франц.)

Вязкость (внутреннее трение) мяса рыбы увеличивается с уменьшением степени его свежести. Показано, что кол-во NH_3 (в *мг*%) в мясе тунца находится в обратной пропорции с величиной внутреннего трения, определяемой вибратором (стальная пластина, делающая 50 пер/сек), вводимым в замороженную рыбу по методу Хотани. Установлено также, что т-ра и скорость замораживания (в пределах от —8 до —27°) не влияют на величину вязкости рыбы. А. Емельянов

37980. **Применение антибиотиков для консервирования рыбы. Бонде** (The use of antibiotics in fish preservation. Bonde Cecil von), S. Afric. Med. J., 1957, 31, № 20, 477—478 (англ.)

Обзор. Библ. 6 назв. А. Т.

37981. **Озон при переработке и транспортировании морской рыбы. Медер** (Ozon bei der Verarbeitung und beim Transport von Seefischen. Mäder K.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 6, 429—431 (нем.)

Для сохранения качества свежей рыбы рекомендуется применять стерилизованную озоном воду для промывания ее после разделки, а также проводить обработку рыбы озонированным воздухом. Л. К.

37982. **Посол рыбы шприцеванием. Попов А. В.,** Рыб. х-во, 1956, № 12, 31—35

Описание ускоренного метода посола, обеспечивающего равномерность просаливания и предупреждающего образования «затяжки» у позвоночника рыбы. Шприцевание рассола производится полой иглой с боковыми отверстиями на конце, которую вводят в рыбу через хвостовую часть вдоль позвоночника по направлению к голове. По мере извлечения иглы в образовавшийся канал впрыскивают рассол. В каждую рыбу делают 3 укола: 2 по бокам и 1 в брюшную полость. Применение метода шприцевания снижает расход соли на посол рыбы с 12—16 до 2—3% к весу сырья. Даны рекомендации по посолу шприцеванием рыб частиковых пород и различных видов сельди. В. Долговский

37983. **Исследование жарения рыбных палочек. Лиро, Никкерсон** (Quality variables pinpointed for fish-stick makers. Lirot Stephen J., Nickerson John T. R.), Food Engng, 1956, 28, № 6, 88—90, 189 (англ.)

Куски трески 10 × 2,5 × 1,3 *см* окунали в жидкое тесто, панировали в муке и обжаривали 45—150 сек. в жире с т-рой 190 и 205°. Определяли интенсивность окраски поджаренной корочки спектрофотометром при длине волны 600 и 650 *мμ*, общий расход теста и панировки, потери веса при жарении, поглощение жира, а также влияние на эти показатели рецептуры теста, времени и т-ры жарения. При прочих равных условиях потеря веса при жарении и поглощение жира растет с увеличением времени и т-ры жарения, влажности теста и содержания в нем яичного желтка. Расход теста возрастает в слабой степени при повышении содержания сухих в-в в нем от 10 до 20% и сильно повышается при содержании сухого остатка от 20 до 35%. Прибавление к тесту сухого яичного порошка в кол-ве 3,9 и 15% снижает его вязкость до 250 и 163 *спуаз*, соответственно, и расход теста на панировку до 48,3 и 42,1%. Увеличение расхода теста на панировку на 28% резко снижает потери веса при жарении. С. Елманов

37984. **Исследования в области технологии обработки южных устриц. Ли, Пеппер** (Technological research with southern oysters. Lee Charles F., Pepper Leonard), South. Fisherman, 1956, 16, № 4, 55, 57, 59, 63 (англ.)

Краткое изложение результатов н.-и. работ по хранению замороженных свежих и вареных устриц, а также по консервированию облучением γ-лучами. Л. К.

37985. **Пищевые продукты для детского питания. Маутнер** (Prinos prehranbene industrije dječjoj prehrani (Baby foods). Mautner Mihailo), Tehnika, 1957, 12, № 12, Prehranbena ind., 11, № 12, 186—188 (сербо-хорв.; рез. франц.)

В США, Швейцарии и Швеции выпускают широкий ассортимент консервов и других пищевых продуктов (в мелкой таре емк. 125—170 *г*) для питания грудных детей и детей младшего возраста. Такие продукты выпускают специализированные предприятия под строжайшим санитарным и хим. контролем.

37986. **Быстроразваривающиеся крупяные концентраты. Прокофьева А. М.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 12, 15—20

Изложены результаты изучения влияния степени увлажнения и плющения пшена, гречневой, овсяной, перловой круп и риса на качество и развариваемость изготовленных из них концентратов. Для получения быстроразваривающихся концентратов из пшена и гречневой крупы рекомендовано увлажнять их до и во время гидротермич. обработки, добавляя, напр., к гречневой крупе 35% воды (14% в начале и 21% за 15 мин. до окончания гидротермич. обработки). Увлажнение риса, перловой и овсяной крупы сочетают с их плющением до толщины 1,0—1,5 *мм*. Приводятся режимы гидратации и плющения круп, обеспечивающие получение концентратов, разваривающихся в течение 10 мин. А. Емельянов

37987. **Рефрактометрический метод определения содержания жира в пищевых концентратах. Калашникова Л. М., Бабичева О. И.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 12, 38—40

На образцах концентратов каш, супа-пюре, лапшевника и крупенника испытан метод рефрактометрич. определения содержания жира. Навеску (2 *г*) продукта растирают с 1,3 *мл* песка и 6 *г* монобромнафталина, отфильтровывают и определяют показатель преломления фильтрата на универсальном рефрактометре. Отклонения от стандартного метода ±0,4%. Время определения сокращается в 6 раз. А. Емельянов

37988. **Новые исследования танноидов мáте (парагвайский чай). Декарт-ди-Гарсия-Пола** (Novos estudos sóbre o mate os tanóides. Descartes de Garcia Paula R.), Rev. brasil. quím., 1956, **42**, № 249, 202, 204 (порт.)

Из водн. экстрактов зрелых листьев мáте, пригодных для фабричной переработки, и молодых листьев, ферментированных по образцу индийского чая, основным уксуснокислым Pb осаждено красно-бурое аморфное в-во, нерастворимое в холодной воде, растворимое в C_2H_5OH и дающее р-ции таннинов. Псевдотаннин листьев мáте идентичен таннину кофе; хроматографией на бумаге из ферментированных листьев мáте выделены и идентифицированы два фенольные соединения: хлорогеновая к-та и, возможно, изохлорогеновая к-та. К. Герцфельд

37989. **Об образовании в табаке соединений типа хинон + аминокислота. Юношев В. К.,** Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 16, 55—58

Установлено, что при увеличении сроков сушки листьев табака накопление оранжевых, красных и коричневых тонов сопровождается резким увеличением кол-ва обратимо окисленных полифенолов, одновременно развивается р-ция взаимодействия хинонов с аминокислотами и нарастает кол-во амминного азота, осаждаемого кремневольфрамовой к-той. Накопление перекисных соединений повышает окислительно-восстановительный потенциал системы, что обусловливает возможность окислительного дезаминирования аминокислот, а это определяет превращения состава и формирование качества табака при автолизе. Из резюме автора

37990. **О влиянии набивки папирос и влажности табака на качество папирос. Тшебинский** (O wpływie nabicia papierosów i wilgotności tytoniu na jakość papierosów. Trzebiński Jakub), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 9, 383—384 (польск.)

Описано влияние недостаточной набивки, а также отклонений от оптимальной влажности табака на качество папирос. Указаны технологич. мероприятия по контролю и регулировке качества папирос (взвешивание). Я. Штейнберг

37991. **Пряности и консерванты. Биглер** (Gewürze und Konservierungsmittel. Biegler Peter), Fischwirtschaft, 1956, 8, № 8, 211—212 (нем.)

Приведены составы приправ для различных блюд. Л. Карунина

37992. **Ускорение процесса созревания приправ к супам. Словинский, Сверчинский, Войтовяк** (Przyspieszenie procesu dojrzewania przyprawy do zup. Słowiński Włodzimierz, Swierczyński Antoni, Wojtowiak Stefan), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 7, 294—297 (польск.)

Изучен процесс созревания приправ к супам. При этом определяли: содержание азота общего и аминного, NaCl и влаги, вязкость, pH. Присутствие воздуха, свет, ИК-лучи, изменения т-ры, активированный уголь не ускоряют созревания. З. Фабинский

37993. **Изучение консервированного хрена. V. Изменение ферментативной активности при хранении. Кодзима, Мацусита, Ядзаки** (Kojima Misao, Matsushita Bunichi, Yazaki Mariko), Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, **34**, № 5, 229—230 (японск.; рез. англ.)

Изучено изменение ферментативной активности опытных образцов васаби-зуки (консервированного хрена), хранившихся при 37°. Активность пероксидазы, амилазы и инвертазы постепенно возрастает и, достигнув своего максимума, вновь падает. Активность липазы непрерывно возрастает в течение всего опыта (11 дней). Активность протеазы постепенно понижается. Содержание редуцирующих сахаров, к-т и летучих к-т возрастает. Содержание декстрина, крахмала и аллилового горчичного масла постепенно понижается. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 34330. Т. Сабурова

37994. **Открытие сахарина по методу Клостермана и Шольта. Браувер** (Identificatie van saccharine volgens Klostermann en Scholta. Brouwer Th.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 12, 184—186 (гол.)

Чувствительность определения сахарина (I) по способу Клостермана и Шольта (Z. Untersuch., Nahr. u. Genuszm., 1916, **31**, 67) повышена от 1,0 до 0,01 *мг* следующим видоизменением: I извлекают из образца смесью эфира с петр. эфиром, экстракт кипятят ⩾ 15 мин. с 10%-ной HCl, упаривают досуха, если остаток пахнет ванилином (II) его извлекают смесью $CHCl_3$ с эфиром (1 : 1) до исчезновения запаха II, смачивают остаток водой, смешивают с 10 *мг* бесцветного кристаллич. фенола, затем с P_2O_5 до образования сухой массы, накрывают часовым стеклом и нагревают 10 мин. до 100°; оранжево-красное окрашивание смеси указывает на наличие I; появление краснофиолетового окрашивания после растворения остатка в нескольких каплях воды и добавления по каплям 4 н. NaOH подтверждает положительную р-цию; окрашивание устойчиво к $(NH_4)_2S$. К. Герцфельд

37995. **Химические вещества, добавляемые в пищевые продукты. Ларрик, Леман** (Chemical food additives. Larrick George P., Lehman Arnold J.), Food Technol., 1957, **11**, № 11, 21—22, 24, 26 (англ.)

Обсуждена целесообразность введения в пищевые продукты новых хим. в-в в качестве консервантов и красителей. Необходима проверка безвредности новых средств биологич. методами. А. Кононов

37996. **Значение химических добавок в пищевые продукты. Пагсли** (Food additives — their role in processing. Pugsley L. I.), Food in Canada, 1957, **17**, № 4, 34, 36, 40, 42 (англ.)

Приведены принятые в Канаде правила применения в пищевой пром-сти красителей, консервантов, антиокислителей, отбеливающих средств и улучшителей муки, эмульгаторов и стабилизаторов, различного рода вкусовых и ароматизирующих в-в. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 78842. С. Светов

37997. Сравнительная оценка пищевых эссенций Польши. Брода, Маньковская (Próba porównawczej oceny krajowych esęncji spożywczych. Broda H., Mańkowska M.), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 7, 305—309 (польск.)

37998. Вакуум-упаковка. Ла-Э (Vacuum packaging. LaHaye J. Paul), Canad. Food Inds, 1957, 28, № 8, 22—23 (англ.)

За последние годы ряд продуктов, хранящихся в банках, упаковывают в Канаде под глубоким вакуумом ⩾685,8 *мм* рт. ст. При упаковке в банку молотого кофе без вакуума на каждые 453 *г* продукта приходится 250 *мл* воздуха (или 50 *мл* O_2). При упаковке под вакуумом 685,8 *мм* рт. ст. в банке остается всего 5 *мл* O_2 (2 об.%). Это кол-во не может принести серьезного ущерба продукту. При вакууме 711,2—736,6 *мм* рт. ст. продукт не теряет вкусовых качеств в течение многих месяцев. Глубокий вакуум применяют при упаковке кофе, жареных орехов, сухого молока, яичного порошка, бекона и других продуктов. В. Гурни

37999. Коэффициент диффузии как показатель газопроницаемости упаковочных пластиков. Мюллер (Współczynnik dyfuzji jako miernik gazoszczelności plastycznych tworzyw opakunkowych. Müller Kazimierz), Opakowanie, 1957, 3, № 1, 18—20 (польск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Коэффициент диффузии использован для определения газопроницаемости пленок, приведены данные проницаемости CO_2, O_2 и N_2 при 18° и относительной влажности 75% через пергаминовую бумагу, восковую бумагу, томофан, плиофильм, игелит и Al-фольгу, применяемые в пищевой пром-сти. Л. Песин

38000. Перевозка жидкостей в больших резервуарах. Гатуиллиг (Big permanent — cradle tanks slash labor, expense in moving liquids. Gutwillig Mike), Food Engng, 1956, 28, № 8, 90, 193 (англ.)

Для перевозки масел, жиров, шоколада и подобных продуктов применяют алюминиевые барабаны на стальных подставках, оборудованные паровым змеевиком для разогрева продукта. На ж.-д. платформу без бортов помещают 5 барабанов. Подставка имеет четыре цепи — растяжки для закрепления барабана на платформе и для подъема при погрузке. А Кононов

38001 К. Научные и технологические проблемы применения ионизирующих излучений для консервирования пищевых продуктов. Хеннан Р. С. (Перев. с англ.) М., Пищепромиздат, 1957, 279 стр., илл., 14 р. 40 к.

38002 К. Организация и техника хранения зерновых, бобовых и масличных культур. Козьмина Н. П., Воронцов О. С., Голик М. Г., Делидович В. Н., Клеев И. А., Соседов С. И., Фест Н. Я., Чухарко З. Т. Перев. с русск. (Organisace a technika skladovani obilnin luštěnin a olejnin. Kozmina N. P., Voroncev O. S., Golik M. G., Dělidovič V. N., Klejev I. A., Sesedov S. I., Fest N. J., Čucharko Z. T. Z ruš. Praha, SZN, 1957, 283 s., il., 19,80 Kčs) (чешск.)

38003 Д. Исследование процесса выпечки печенья как основного фактора, определяющего конструкцию печи. Истомина М. М. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т пищ. пром-сти, М., 1957

38004 П. Способ предохранения от порчи пищевых продуктов. Шультес (Verfahren zur Haltbarmachung von Lebensmitteln. Schultes Theodor). Пат. ФРГ. 951253, 25.10.56

Описываемый способ предохранения пищевых продуктов от порчи заключается в обработке последних одновременно ультразвуком, УФ-облучением и потоком электронов для уничтожения всех содержащихся в продукте микроорганизмов и их зародышей, вызывающих порчу. Приведены описание и принципиальная схема установки в двух вариантах. Ультразвуковые колебания направляются в камеру с продуктом. С противоположной стороны размещается генератор УФ-лучей, поступающих в камеру через спец. окно, и с третьей стороны в камеру поступает поток электронов, имеющих энергию 3—5 *Мэв.* УФ-облучение продуктов густой консистенции производится только с поверхности. При слишком длительном облучении может произойти изменение вкуса и внешнего вида продуктов. М. Серебряков

38005 П. Ультрафиолетовый излучатель с кварцевой покрышкой для обеспложивания и стерилизации пищевых продуктов. Хенлейн (Ultraviolettstrahler mit einer die Ozon bildende Strahlung im wesentlichen unterdrückenden Quarzglashülle für Entkeimungs- und Sterilisationszwecke. Hänlein Walter) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 956872, 24.01. 57

Для предупреждения образования озона при облучении пищевых продуктов УФ-лучами применена кварцевая стеклянная трубка, снабженная внутри покрытием из Mo или MoO. М. Серебряков

38006 П. Способ приготовления устойчивого продукта из клейковины, подобного водной эмульсии. Джуэлл, Кинг (Verfahren zur Herstellung eines beständigen emulsionsartigen wäßrigen Produktes aus Gluten. Jewell Percival Sydney, King James Gordon Travis). Швейц. пат. 321501, 29.06.57

Клейковинную муку превращают обработкой при 28—36° пекарскими дрожжами в присутствии воды и углевода в смесь, подобную эмульсии. Заквашивание в дальнейшем производят вместо дрожжей готовым продуктом. Пример. К 0,454 *кг* сухой клейковины добавляют при помешивании 4-кратное (по весу) кол-во воды, 14 *г* пекарских дрожжей, и 2,8 *г* декстрина и выдерживают при 30° при постоянном помешивании для предупреждения образования комков и всплывания массы. После достижения гомогенности получают продукт, подобный эмульсии, устойчивый к стерилизации в течение 10 час. при 120° и к замораживанию при —20°. Его можно добавлять к тесту в кол-ве 25% от содержания в тесте клейковины.

А. Емельянов

38007 П. Способ производства крема для тортов. Пела (Verfahren zur Herstellung eines fetthaltigen Tortenkrems. Pehla Max) [Großeinkaufs-Ges. Deutscher Konsumgenossenschaften m. b. H.]. Пат ФРГ 966408, 1.08.57

Патентуется способ приготовления крема с использованием в качестве стойкого пенообразователя белка сои в смеси с растворимым картофельным крахмалом. На 4—7 вес. ч. белка сои берут 96—93 вес. ч. крахмала. Взбитый колл. р-р этой смеси в воде или молоке выдерживает добавление значительных кол-в жира. Пример. 95 *г* растворимого крахмала, 5 *г* белка сои, 500 *г* сахарной пудры, немного соли и ароматич. в-ва смешивают с 1 *л* холодной воды и затем (при отсутствии следов жира) в течение 10 мин. сбивают в пену. 100 *г* этого «основного» крема смешивают с 100 *г* сбитого масла или маргарина, или их смеси. Можно добавить порошок какао. Полученный крем пригоден для шприцовки тортов. Для более легкого крема кол-во жира сокращают до 75 *г*. В состав крема можно вводить яйца. М. Серебряков

38008 П. Способ упрощенного приготовления шоколада и шоколадной глазури (Verfahren zur vereinfachten Herstellung von Schokoladen und Schokola-

denglasuren) [Pomosin-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 960601, 21.03.57

Порошок какао вместе с необходимым по рецептуре кол-вом сахарного песка измельчают на мельнице с двумя дисками, вращающимися с различной скоростью навстречу друг другу. Число оборотов главного диска 12 000 об/мин, другого 3600 об/мин. После обработки основная масса частиц имеет диам. 30—35 μ, отсутствуют частицы с диам. >60 μ. Полученную массу смешивают при 60—70° с маслом какао или другим жиром и пропускают вторично через мельницу. Вторичное измельчение на мельнице при 65—70° способствует улучшению вкусовых и ароматич. свойств. После измельчения массу пропускают через гомогенизатор типа применяемых при изготовлении майонеза для получения однородной массы. Т. Ермакова

38009 П. **Бумага для упаковки цитрусовых плодов и способ торможения плесневения упакованных плодов.** Миспли, Мак-Рилл (Citrus fruit packaging paper and method of mould control therefor. Mispley Robert, MacRill John R.) [Crown Zellerbach Corp.]. Пат. США 2746872, 22.05.56

Упаковочную бумагу пропитывают составом, содержащим дифенил (I) в кол-ве, предохраняющем плоды от порчи и плесневения и не оказывающем на них неблагоприятного действия, и лимонное или бергамотовое масло или их смесь. Смешивают 10—35% парафина (т. пл. 52,8—54,4°) и 90—65% парафинового масла (вязкость 3,10—3,34° E) и к этой смеси добавляют I в кол-ве 25—33% от ее веса и цитрусовое масло в кол-ве ≤25 от веса I. Этим составом пропитывают бумагу для завертывания плодов, а также бумагу для прокладки и застилки, внутренние слои бумажных многослойных мешков, внутренние стенки картонных коробок. Папиросная оберточная бумага должна содержать I 0,012—0,022% от веса завернутых в нее плодов, лимонного или бергамотного масла 1,25—6%. Вес состава для пропитки составляет 8,25—12% от веса сухой бумаги. Для пропитки других видов упаковочной бумаги и бумажной тары можно применять большее кол-во I. Цитрусовое масло маскирует запах, обусловленный присутствием I, а также способствует зарубцовыванию повреждений поверхности плодов при упаковке. Избыток цитрусового масла вызывает ожог кожуры и появление «оспин». Для упаковки нежных плодов применяют бумагу с миним. кол-вом лимонного масла. Натуральное лимонное и бергамотное масло допустимо заменять синтетич. Парафин можно заменять рафинированным воском, не содержащим ненасыщ. соединений, способных окисляться и вызывать развитие постороннего запаха. Состав для пропитки заверточной папиросной бумаги содержит (в %): парафинового масла 65,7, парафина 11, I 22,9, лимонного масла 0,4. Для других бумажных упаковок применяют состав, содержащий (в %): парафинового масла 34, парафина 15, I 50, лимонного масла 1. А. Кононов

38010 П. **Барабанная сушка картофельного пюре.** Кординг, Уиллард (Drum drying of cooked mashed potatoes. Cording Jumes, Jr, Willard Miles I.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2759832, 21.08.56

Патентуется способ сушки картофельного пюре на вращающихся сушильных барабанах, нагреваемых паром до 158°. Картофель чистят, обрабатывают паром при атмосферном давлении, разминают в пюре, разбавляют водой, получая смесь, содержащую 18—22% сухих в-в, смесь подают на горячую поверхность вращающегося барабана слоем 0,1—0,25 *мм* (зазор 0,13—0,38 *мм*), число оборотов соответствует конечной влажности готового продукта 5—10%. Длительность сушки слоя пюре на горячей поверхности 10—20 сек. Сухой продукт размалывают, просеивают и упаковывают. М. Серебряков

38011 П. **Экстрактор для сока.** Кюн (Juice extractor. Kuehn Remo V.). Пат. США 2732076, 24.01.56

Аппарат состоит из резервуара (Р) для сока с крышкой, которая одновременно служит и дном для двух (вставленных один в другой) цилиндров. Внутренний цилиндр служит Р для пульпы, он имеет ложное сетчатое дно и клапан, который при повороте ручки открывает верхнее отверстие трубки, опущенной в нижний Р. Трубка с обратным клапаном опущена в нижний Р и соединяет его с пространством между двумя цилиндрами. При нагревании нижнего Р вода в нем закипает и образующийся пар вытесняет воду через клапан в пространство между цилиндрами в верхнем Р. При охлаждении в нижнем Р образуется разряжение, и жидкость с соком, экстрагированным из мякоти, по трубке засасывается обратно в нижний Р. Даны чертежи основных деталей аппарата. М. Гарденин

38012 П. **Стабилизация консистенции соков цитрусовых плодов.** Стивенс, Притчетт (Cloud stabilization of citrus juice products. Stevens Jesse W., Pritchett David E.) [Sunkist Growers, Inc.]. Пат. США 2764486, 25.09.56

Для поддержания длительного состояния естественной мутности, характерной для натуральных соков из плодов цитрусовых, в напитках и полуфабрикатах, получаемых на основе натуральных соков, их в процессе произ-ва стабилизируют добавлением гексаметафосфата Na (100—400 γ/*г* в готовом напитке) и растительных камедей (напр., белой акации) (2—15 γ/*г* в готовом напитке), содержащих в большом кол-ве маннogалактан. Пример. Стабилизированная конц. основа, используемая для произ-ва напитка, содержит концентрата апельсинного сока 2915 *л*; лимонной к-ты кристаллич. 317 *кг*; NaCl 13,6 *кг*; апельсинного масла 6,6 *кг*; Na-бензоата 7,3 *кг*; гексаметафосфата Na 63,5 *кг*; воды 740 *л*. Для изготовления основы концентрат сока, содержащий ~65% сухих в-в (включая ~6% лимонной к-ты), нагревают для инактивации ферментов, апельсинное масло тщательно диспергируют в части концентрата, пропуская смесь через колл. мельницу или гомогенизатор, и затем смешивают с остальными компонентами. С. Светов

38013 П. **Аппарат для концентрирования цитрусовых соков или подобных им продуктов.** Скиннер (Apparatus for concentrating citrus juices on the like. Skinner Bronson C.) [Minute Maid Corp.]. Пат. США 2764233, 25.09.56

Патентуется способ и аппарат для многоступенчатого концентрирования цитрусовых соков и подобных жидкостей путем упаривания тонких пленок сока, стекающего по внутренним поверхностям вертикальных трубок, помещенных в цилиндрич. паровую камеру. 5 ступеням концентрирования соответствуют 5 групп трубок. Паровая камера разделена перегородками на 3 секции, высокого, среднего и низкого давления пара, размещение трубок в которых соответствует конц-ии упариваемого сока. Вытекающий из трубок сок попадает в приемник аппарата, разделенный перегородками на секции, соответствующие ступеням концентрирования, и перекачивается насосами для рецеркулирования в трубках тех же ступеней. Обеспечено равномерное распределение сока по внутренним поверхностям трубок. Свежий сок поступает в первую секцию приемника, переливается через перегородку в соседнюю секцию и так далее, пока не достигнет последней шестой секции, откуда выгружается. Высота перегородок уменьшается в направлении более

концентрированного сока. На дне паровой камеры всегда сохраняется небольшое кол-во конденсата. Обеспечено различное давление пара в секциях паровой камеры аппарата. Т-ра в 3 секциях паровой камеры 32, 36 и 41,7°. Т-ра внутренних поверхностей трубок на 9° ниже. Апельсинный сок уд. в. 1,046 сгущается в аппарате до уд. в. 1,151. А. Кононов

38014 П. **Метод и аппарат для вымораживания растворителя из раствора.** Слаттера (Method and apparatus for freezing solvents out of solutions. Slattery Gerald H.). Пат. США 2764488, 25.09.56

Для удаления воды из жидких пищевых продуктов (напр., плодово-ягодных или овощных соков) вызывают образование корки льда на поверхности частиц другой жидкости (распыляемой в обрабатываемом продукте), охлажд. до т-ры ниже т-ры замерзания воды. Такая жидкость должна быть нетоксичной, не смешивающейся и не реагирующей с обрабатываемым продуктом, отличаться от него по уд. весу и иметь более низкую т-ру замерзания, напр., пригодно дезодорированное, свободное от керосина, светлое минер. масло, охлажд. до —15, —20°. Вымораживание осуществляется в аппарате непрерывного действия, основными частями которого являются: резервуар для обрабатываемого продукта, расположенные на разных уровнях по вертикали трубопроводы для подвода сока и отвода концентрата, механизм для подачи замораживающей жидкости и механизм для удаления капель этой жидкости с покрывающим их льдом. Установка может быть соединена с аппаратом для отделения от воды замораживающей жидкости (для ее регенерации и дальнейшего использования). Пример. Свежий апельсинный сок, охлажд. до 5°, по трубопроводу подают в верхнюю часть аппарата со скоростью 4 *л/мин*, в нижней части аппарата в него вводят при распылении охлажд. до —20° минер. масло, подаваемое со скоростью 53,2 *л/мин* в виде капель диам. $\sim$ 1,6 *мм*. Вследствие меньшего уд. веса капли поднимаются вверх и при этом покрываются тонким слоем льда. Четырехкратный концентрат вытекает через дно установки со скоростью 1 *л/мин*. С. Светов

38015 П. **Препарат пектиновой кислоты и способ его изготовления.** Лео, Тейлор (Pectinic acid product and method of making the same. Leo Herbert Thal, Taylor Clarence C.). Пат. США 2754214, 10.07.56

Патентуется способ произ-ва из кожуры цитрусовых плодов порошкообразного продукта, содержащего равные части низкометоксилированной пектиновой к-ты и бесцветной гемицеллюлозы. Продукт можно применять при разных pH. Высокогидрофильная гемицеллюлоза служит хорошим загустителем. Кожуру измельчают и для удаления водорастворимых в-в промывают водой при pH 3,5—4 (для предотвращения растворения пектиновых в-в и удаления пектазы), после чего помещают в 0,25 *м* р-р NaCl, доведенный бикарбонатом или трехзамещ. фосфатом натрия, калия или аммония до pH 6,5. Через 3 часа при 20° деметоксилирование завершается. Водн. суспензию кожуры отделяют от жидкости и промывают в течение 1 часа 60—80%-ным этанолом или изопропанолом, подкисленным HCl до pH 1, для удаления катионов многовалентных металлов, затем промывают 70%-ным спиртом до pH > 2,5 и доводят pH до 3,5—4 водно-спиртовым р-ром аммиака или лактата Na, или добавляют NH_3, или лактат Na к 70%-ному спирту при промывании. После окончательной промывки 100%-ным изопропиловым спиртом (до полного удаления красящих в-в и эфирных масел) продукт, сушат в вакууме и измельчают в порошок, содержащий при хранении $\sim$5% влаги. Продукт нерастворим в водн. среде при pH < 4—7 в отсутствии многовалентных катионов. Для получения жидкой стабилизирующей смеси продукт смешивают в водн. среде с гексаметафосфатом Na, получая смесь с pH 6—6,5, применяемую при изготовлении желейных изделий. Даны рецептуры молочных кремов, сливочного мороженого, желе из замороженных плодов, шербета с применением этого продукта. А. Кононов

38016 П. **Производство сыра.** Дамблтон (Cheese making. Dumbleton M. S.), Австрал. пат. 200036, 1.12.55

Цельное молоко выдерживают в первой ванне при т-ре $\sim$ 30° для повышения кислотности, добавляют при перемешивании сычужный фермент. Полученный сгусток разрезают, обезвоживают и переносят во вторую ванну, вращение которой приводит к образованию кольцевидных срезов в полученной массе. Разрезанные кольца сгустка часто переворачивают и обезвоживают при постоянной т-ре внутри и снаружи, затем переносят разрезанный сгусток во вращающийся смеситель, где он смешивается с солью, и затем выгружают для формовки. Е. Жданова

38017 П. **Способ предохранения от порчи туш морских животных, в частности китов.** Курмейер (Verfahren zur Verhütung der Zersetzung von Meerestieren, insbesondere von Walen. Kurmeier Hans Heinrich). Пат. ФРГ 950164, 4.10.56

Во внутреннюю полость кита, после его убоя в море с помощью компрессора вводится вместе с воздухом сернистая к-та в газообразном состоянии, вследствие чего кит удерживается наплаву и замедляется его порча. На тушу финвала расходуется несколько *кг* SO_2. Л. Кондратьева

38018 П. **Способ и аппарат для стерилизации смесей для грудных детей.** Стенц, Уэйнгард (Method of and apparatus for sterilizing infants' formula. Stentz Blair E., Weingardt George C.) [The Swartzbaugh Manufacturing Co.]. Пат. США 2734826, 14.02.56

Бутылки со смесью, закрытые мягкой резиновой пробкой и стеклянным колпачком, помещают в не плотно закрытую камеру, которую заполняют водой, нагревая ее до кипения и поддерживая т-ру 98—100° в течение 25 мин. При этом бутылки не соприкасаются с водой, они закреплены вблизи от ее поверхности и обогреваются паром. Через 25 мин. в камеру подают холодную воду для постепенного охлаждения бутылок. Смесь, содержащая сгущенное молоко, воду и «декстро-мальтозу», зараженная *Escherihia coli*, *Staphylococcus albus* и *Bacillus globigii*, эффективно стерилизуется указанным способом. Л. Михельсон

38019 П. **Способ получения табачного изделия** (Fremgangsmåde til fremstilling af et tobaksprodukt) [General Cigar Co. Inc.] Дат. пат. 80987, 14.05.56

Для получения табачного изделия сухой молотый табак (Т) смешивают с 2—6 ч. водн. р-ра производного целлюлозы, не вредящего курительным свойствам Т, и развальцовывают пасту в лист. В качестве производного целлюлозы применяют метилцеллюлозу (I) или Na-соль карбоксиметилцеллюлозы в кол-ве $\leqslant$ 15% (преимущественно 8—12%) от веса Т; 1—2%-ный р-р такого эфира целлюлозы должен иметь вязкость $\geqslant$15 *пуаз* при 25°. К пасте Т добавляют $\leqslant$ 5% от веса Т измельченного стекловолокна или 20—60% (преимущественно 45—55%) от веса эфиров целлюлозы Si-содержащего катализатора, препятствующего образованию в-в, раздражающих дыхательные пути при горении целлюлозных эфиров, напр., типа активированных глин, применяемых при крекинге углеводородов. К пасте добавляют 5—20% глицерина (II) от веса Т в пасте. Пример. К смеси 11 ч. I и 550 ч. воды с вязкостью 40 *пуаз* при 25° добавляют 5 ч. II и 3 ч. сорбита и смешивают со 100 ч. измельченного

в порошок Т, в смесь вводят 5 ч. Si-катализатора крупностью 200 меш, состоящего из силикагеля с 11% Al_2O_3. Пасту прокатывают в лист толщиной 0,4 *мм*, сушат и применяют в качестве покровного листа сигар. К. Герцфельд

38020 П. **Вещества, добавляемые к пищевым продуктам.** Янг (Food additive. Young Robert H.). Пат. США 2774673, 18.12.56

Патентуется состав стойкого при хранении препарата, применяемого для улучшения консистенции и вкуса различных, преимущественно мясных, продуктов, содержащего протеолетич. ферменты и глутамат Na. В качестве нейтр. в-ва, в котором распределяется ферментативный препарат, используют NaCl. Для защиты препарата от окисления и падения активности ферментов при хранении добавляют кукурузный крахмал, декстрин, глюкозу, черный и красный перец (последние являются антиокислителями). Для усиления вкусового действия глутамата, максимум которого находится при pH 5—7, к препарату добавляют окись магния и кремнекислый натрий. В течение 12 месяцев хранения препарат сохраняет сухую сыпучую консистенцию и не теряет активности. Препарат добавляют к мясу перед кулинарной обработкой или перед подачей на стол. Препаратом протеолетич. фермента служит высушенный сок незрелых плодов дынного дерева. Примерная рецептура препарата (в %): папаина 2 (1,5—3), глутамата натрия 10 (7,5—12), черного перца 1 (1—2), красного перца 3 (3—6), декстрина 5 (4—6,5), глюкозы 3 (1—5), кукурузного крахмала 1 (1—2), поваренной соли 75 (дополнение до 100). Т. Сабурова

38021 П. **Получение малорастворимого порошка витамина B_1.** Икэда, Ямамото [Сионоги сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 3400, 20.05.55

Для сохранения качества хорошо растворимых белковых в-в и витамина B_1, которые обычно применяют при приготовлении пищевых продуктов, смешивают их со слабой к-той, денатурируют и получают нерастворимое в воде в-во, которое можно использовать при изготовлении хлеба, макаронных изделий и других продуктов. Пример 1. Смешивают 50 *г* желатины, 5 *г* витамина B_1 и 25 *г* осажденного $CaSO_4$, растворяют в воде, 0,1%-ным р-ром CH_3COOH устанавливают pH 3,3 и доводят объем до 1 *л*. Р-р сушат и получают 70—80 *г* твердого в-ва. Затем добавляют спирт, денатурируют белки, спирт удаляют и сушат до образования порошка. Пример 2. К 500 *мл* яичного белка прибавляют 10 *г* витамина B_1, растворенного в небольшом кол-ве HCl при pH 5,0, прибавляют 10 *г* осажденного $CaSO_4$, гомогенизируют. Добавляют спирт и осаждают белки, в течение короткого времени кипятят, удаляют спирт и сушат до получения порошка. После 3 дней хранения при 38° и влажности 80% витамин B_1 сохраняется в кол-ве 90% и более. В. Гужавин

38022 П. **Перемешивающий механизм смесителя.** Уэйн (Agitator device for a mixer. Wayne Joseph C.) [Birtman Electric Co.] Пат. США 2757909, 7.08.56

Патентуется конструкция смесителя для домашнего использования, не требующего большого расхода энергии, пригодная для эффективного перемешивания жидкостей значительной вязкости и для раздробления сравнительно твердых материалов (напр., кусков льда). На вертикальном вращающемся валу, приводимом в движение электромотором и проходящем через дно цилиндрич. сосуда с 4 перегородками, закреплена пара неодинаковых по длине продолговатых плоских пластин, пересекающихся на оси вала (образуя 4 лопасти). Каждая пластина на некотором расстоянии от оси вала изогнута таким образом, что при вращении вала каждая лопасть описывает свою отдельную траекторию и имеет отдельную зону перемешивания. С. Светов

См. также: раздел *Техническая биохимия* (Выпуск Биологическая химия) **и рефераты:** Сушка замораживанием 37172. Применение распылительных сушилок в произ-ве холестерина 37241. Алтайский сыр 35002. Сточные воды молокоперарабатывающих предприятий 36712, 36734. Строение и состав глицеридов масла какао 37645. История 35000, 35001, 35031

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 4)

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

38023. **Химия и применение пластмасс.** Кленк (Chemie und Anwendung der Kunststoffe. Klenck Jürgen v.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 10, 1171—1176 (нем.; рез. англ., франц., исп.)
Обзор. В. Гельперина

38024. **Преимущества синтетических полимеров. Влияние строения на свойства полимеров.** Хаукс (Besser bauen als die Natur. Architektur des Stoffaufbaus entscheidend für Eigenschaften. Haux Ernst H.), Handelsblatt, 1956, 11, № 50, Beil.-Techn. Linie, 8 (нем.)
Краткая заметка. Л. П.

38025. **Строение синтетических и натуральных полимеров. Влияние строения на свойства.** Мюллер (Der Aufbau von Kunst- und Naturstoffen. Auswirkungen der Struktur auf die Eigenschaften. Müller F. Horst), Handelsblatt, 1956, 11, № 50, Techn. Linie, 9, № 7, 12 (нем.)
Краткая заметка. Л. П.

38026. **Пластмассы.** Шнейдер (Kunststoff-Rohstoffe. Schneider Paul), VDI-Zeitschrift, 1957, 99, № 10, 431—434 (нем.)
Краткий обзор достижений в области произ-ва термопластичных полимеров и термореактивных смол. Библ. 42 назв. Л. Песин

38027. **Промышленность пластмасс завоевывает новые области.** Салминен (Muoviteollisuus voittaa yhä alaa. Salminen Kauko), Tekn. aikakauslehti, 1956, 46, № 9, 235—236 (финск.; рез. англ.)
Приведены статистич. данные о произ-ве пластмасс в основных капиталистич. странах в 1954 г. и на ряде примеров показаны достижения мировой пром-сти пластмасс по применению отдельных типов полимеров. М. Тойкка

38028. **Пластмассы для всех отраслей хозяйства.** Чахер (Kunststoffe für alle Bereiche der Wirtschaft. Tschacher Herbert), Chem. Ind., 1956, 8, № 4, 145—147 (нем.)
Обзор достижений пром-сти пластмасс ФРГ в 1955 г. Л. П.

38029. **Возможности замены цветных металлов синтетическими полимерами.** Неницеску, Косте-

ску (Posibilităţi de înlocuire a metalelor neferoase prin polimeri sintetici. Neniţescu C. D., Costescu Dan C.), An. Acad. RPR, 1955, 3, Anexă, 129—142 (рум.)

Обзор строения и свойств некоторых пластмасс. Сформулированы задачи, стоящие перед АН РНР в связи с вопросом замены цветных металлов пластмассами. Л. Песин

38030. **Пластмассы и тепловой барьер. Кальво-Гомес** (Los plásticos y la barrera del calor. Calvo Gomez Jesus), Rev. aeronáut., 1956, **16**, № 184, 187—200; № 185, 285—293 (исп.)

Рассмотрены требования к пластмассам, используемым в скоростной авиации в качестве конструкционных и изоляционных материалов, применяемые смолы и наполнители, а также механич. и термич. свойства стеклопластиков. Л. Песин

38031. **Применение пластмасс в аппаратостроении и для трубопроводов. Шмиц** (Kunststoffe im Apparate- und Rohrleitungsbau. Schmitz Werner), Industriekurier Wochenausg. Techn. und Forsch., 1956, **9**, № 11, 144—148 (нем.)

Обзор. Описание свойств и применения в хим. машиностроении поливинилхлорида, полиэтилена и полиизобутилена. Е. Хургин

38032. **Пластмассы как материал для резервуаров в химической промышленности. Тенн** (Muovit kemiallisen teollisuuden astioina ja säiliöinä. Tenn Terttu), Suomen kem., 1956, **29**, № 4, A114—A116 (финск.)

Рассмотрены свойства пластмасс, применяемых для изготовления резервуаров в хим. пром-сти: асбо- и стеклопластиков на основе фенольных, фурановых и полиэфирных смол, графитных материалов, пропитанных смолами, эбонита, нитрильного каучука, жесткого поливинилхлорида, поливинилиденхлорида и полиэтилена. М. Тойкка

38033. **Применение пластмассовых труб в газовой промышленности (Отчет комиссии экспертов по пластмассам, объединению газопромышленников Голландии).** (Het gebruik van plastieken leidingen in de gasindustrie (Verslag van de commissie van deskundigen op het gebied van plastieken, ingesteld door de Gasstichting).—), Het gas, 1956, **76**, № 5, 112—117 (голл.; рез. англ.)

30% пластмассовых труб, выпускаемых в США, изготовлены из полиэтилена, 15% — из ацетобутирата целлюлозы, 15% — из сополимеров акрилнитрила с бутадиеном или стиролом, 10% — из поливинилхлорида, полиэфирных стеклопластиков, слоистых термореактивных пластиков и их полиамидов. Трубы из пластмасс хорошо зарекомендовали себя в газовой пром-сти США, в частности трубы из ацетобутирата целлюлозы для транспортировки натурального газа успешно эксплуатируются на одном участке в течение 7 лет. В странах Западной Европы применяют пластмассовые трубы из поливинилхлорида и полиэтилена. В Голландии целесообразно применять для транспортировки газа, не содержащего ароматич. углеводородов, трубы из поливинилхлорида диам. ⩽50 *мм* и в некоторых случаях — из полиэтилена. В настоящее время имеются препятствия для применения пластмасс в магистральных газопроводах. При проводке внутриквартирных газовых линий трубами из пластмасс следует соблюдать определенные меры предосторожности. Л. Песин

38034. **Сушка гигроскопичных полимеров. Хас** (Le séchage de matières plastiques hygroscopiques. Haas Heinz), Chimie et industrie, 1957, **78**, № 5, 494—499 (франц.; рез. исп., англ.)

Обсужден механизм сорбции влаги гигроскопичными полимерами, поликапролактамом и ацетатом целлюлозы, и рассмотрены физ. явления, сопровождающие их сушку. Даны принципы устройства сушилок. Для получения гигроскопичных полимеров с низкой влажностью необходима сушка при пониженном давлении. В. Пахомов

38035. **О термине «полиэфир». Руа** (Über die wechslnde Bedeutung des Begriffes «Polyester». Roy R.), Kunststoff-Rundschau, 1957, **4**, № 1, 19—20 (нем.)

Для насыщ. полиэфиров предлагается применять окончания «ан» (напр., смолы из насыщ. двуосновных к-т и двухатомных спиртов имеют название «эстан», эпоксидная смола, модифицированная насыщ. карбоновыми к-тами, называется «эпоксан» и т. д.). Для ненасыщ. полиэфиров применяют окончание «ен» (напр., полиэфир из ненасыщ. многоосновных к-т и многоатомных спиртов, называют «полиэстен», эпоксидную смолу, модифицированную ненасыщ. карбоновыми к-тами называют «полиэпоксен» и т. д.). Названия смеси полиэфиров с винильными мономерами имеют окончание «эстенил». Л. Песин

38036. **Свойства и испытание пластмасс. Часть 7. Разделы 1 и 2. Идентификация и анализ пластмасс. Часть 8. Методы испытания готовых изделий. Ливер, Рис** (The properties and testing of plastics materials. Part 7. Sections 1 and 2. Identification and analysis of materials. Part 8. The testing of finished mouldings. Lever A. E., Rhys J.), Plastics, 1956, **21**, № 229, 286—288; № 230, 325—326 (англ.)

Обзор. Часть 7, библ. 129 назв.; часть 8, библ. 8 назв. Часть 6 см. РЖХим., 1958, 23176 Л. Песин

38037. **Некоторые вопросы изготовления стандартных образцов для испытания прессовочных фенопластов и аминопластов. Мандлер** (Zu einigen Fragen der Herstellung von Prüfkörpern zur Prüfung der Typeneigenschaften von Phenoplast- und Aminoplast-Preßmassen. Mandler H.), Plaste und Kautschuk, 1956, **3**, № 4, 77—78 (нем.)

Давление при прессовании стандартных образцов из прессовочных фено- и аминопластов с коротковолокнистым наполнителем должно быть ⩾350 *кГ/см²*. Образцы, в особенности диски, после распрессовки следует охлаждать в спец. шаблоне с шлифованными плоскостями; механич. обработку образцов рекомендуется производить с помощью шлифовально-разрезного станка, обеспечивающего удаление заусенцев без повреждения граней бруска; кондиционирование образцов следует проводить в эксикаторе, разделенном на отсеки по числу образцов и позволяющем вынимать требуемые образцы без нарушения установленной влажности воздуха в эксикаторе. Л. Песин

38038. **Спектральные методы исследования пластмасс. Хансман** (Strahlenuntersuchungen an Kunststoffen. Hansmann J.), Lab.— Praxis, 1957, **9**, № 10, 124—125 (нем.)

Обзор. Рассмотрено применение рентгенографии и ИК-спектроскопии для исследования состава и структуры высокополимеров. Приведены методы подготовки образцов и исследования смесей полимеров. В. Гельперина

38039. **Измерение твердости пластмасс. Голь** (Zur Messung der Härte von Kunststoffen. Gohl Walter), Kunststoffe, 1956, **46**, № 4, 139—143 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Применение шарика при определении твердости пластмасс более целесообразно по сравнению с конусом или пирамидой с точки зрения достижимой точности замера глубины вдавливания. Кроме того шарик позволяет находить среднее значение твердости вследствие относительно большой поверхности вдавливания, тогда как конус и пирамида характеризуют локальную твердость, что недопустимо для негомог. материалов, которыми являются многие пластмассы.

Наиболее отвечает практич. требованиям размер шарика 5 *мм*: глубина вдавливания должна быть 0,15—0,35 *мм*. Для удовлетворения последнего требования нагрузка на шарик разбита на 4 ступени: 10, 25, 50 и 100 *кг*. Длительность нагрузки 60 сек. Приведена схема прибора VDE для испытания твердости пластмасс и предложенного автором видоизмененного прибора.

Е. Хургин

38040. **Усадка термореактивных пластмасс. Гуццетти** (Shrinkage of thermosets. Guzzetti A. J.), Mod. Plastics, 1957, **34**, № 6, 111—113, 116, 118, 120, 122, 124, 129—130 (англ.)

Рассмотрен механизм усадки термореактивных пластмасс и на большом эксперим. материале показано влияние различных факторов на усадку фенопластов при прессовании и литьевом прессовании. Усадка составляется из термич. сжатия материала после извлечения из прессформы, пластич. деформации и упругого восстановления формы (отрицательная усадка). Рассмотрено влияние на эти три фактора условий прессования, конструкции прессформы и изделия, материала изделия. Повышение т-ры прессования и скорости охлаждения увеличивает усадку, а увеличение времени отверждения и давления и предварительный подогрев — уменьшают. Усадка уменьшается с повышением ориентации наполнителя, с понижением пластичности и влажности материала. Это справедливо также для полиэфирных пластмасс с минер. наполнителем, кремнийорганич. пластмасс и фенопластов, модифицированных каучуком.

В. Гельперина

38041. **Определение температуры плавления высокополимерных веществ. Гриль, Хофмейстер** (Zur Messung der Einfriertemperatur hochpolymerer Substanzen. Griehl Wolfgang, Hoffmeister Roman), Plaste und Kautschuk, 1956, **3**, № 3, 53—54 (нем.)

Для определения т-ры замерзания высокополимерных в-в предложено использовать график зависимости ε от т-ры. Описан метод и прибор для определения ε пленок высокополимеров.

Е. Хургин

38042. **Определение свинца в поливинилхлоридных композициях, содержащих свинцовые стабилизаторы. Гросман, Хаслам** (The determination of lead in polyvinyl chloride compositions containing lead stabilizers. Grossman C., Haslam J.), J. Appl. Chem., 1957, **7**, № 11, 639—644 (англ.)

Предложен быстрый метод определения Pb в поливинилхлоридных композициях. Образец измельчают ножом, берут навеску ~0,25 *г* и помещают в круглодонную колбу на 250 *мл* с нормальным шлифом. Добавляют 50 *мл* $C_2H_4Cl_2$ и кипятят с обратным холодильником на водяной бане, перемешивая р-р время от времени до полного распада кусочков полимера. Присутствие нерастворимого остатка не имеет значения. Обычно для растворения достаточно 15—30 мин. Через холодильник приливают 25 *мл* HCl (к-ты), уд. в. 1,18, перемешивают и, как только р-ритель снова вскипает, отсоединяют холодильник. Шлифы споласкивают несколькими *мл* $C_2H_4Cl_2$ и переносят содержимое колбы в предварительно нагретую грушевидную делительную воронку на 250 *мл*. Встряхивают ~1 мин. и дают отстояться. Нижний органич. слой возвращают в первую колбу, а верхний кислотный слой сливают в мерную колбу на 250 *мл*, содержащую 125 *мл* дистил. воды, и споласкивают воронку 5 *мл* к-ты. Экстрагирование к-той повторяют еще 2 раза, каждый раз сливая кислотный слой в мерную колбу. При необходимости из нее удаляют попавшие капли р-рителя и доливают до черты конц. к-той при ~ 20°. Этот р-р обычно применяют для определения Pb спектрофотометрич. методом, но при содержании Pb 2—3% отбирают 25 *мл* в мерную колбу на 100 *мл* и доливают до черты конц. HCl (к-той), разб. равным объемом воды. Оптич. плотность р-ра при 270 *мμ* определяют в кювете длиной 1 *см* по сравнению с такой же кюветой, содержащей конц. HCl (к-ту), разб. равным объемом воды. Содержание Pb определяют по калибровочной кривой и пересчитывают на взятую навеску. Для построения калибровочной кривой растворяют 160 *мг* $Pb(NO_3)_2$ в дистил. воде и разбавляют в мерной колбе до 250 *мл*. 50 *мл* этого р-ра переносят в мерную колбу на 500 *мл*, добавляют 250 *мл* HCl (к-ты), уд. в. 1,18, и доливают до черты дистил. водой. 1 *мл* этого р-ра содержит 0,04 *мг* Pb. В 6 мерных колб на 100 *мл* помещают 5, 10, 15, 20, 25 и 30 *мл* этого р-ра и доливают до черты конц. HCl (к-той), разб. равным объемом воды. Измеряют оптич. плотность по сравнению с разб. HCl (к-той). В этих условиях калибровочная кривая является прямой линией, проходящей через следующие значения оптич. плотности: 0,111; 0,221; 0,332; 0,444; 0,556; 0,665, при конц-ии Pb 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 и 1,2 *мг*/100 *мл*. В присутствии Fe, что обнаруживается по желтому цвету кислотной вытяжки и качеств. спектральным анализом композиции (в дуге между С-электродами), определяют оптич. плотность также и при 340 *мμ*. Калибровочные кривые для Fe при конц-иях до 1 *мг*/100 *мл* приготовляют для оптич. плотностей при 340 и 270 *мμ*, причем первая служит для определения содержания Fe, а вторая — для вычисления оптич. плотности при 270 *мμ*, приходящейся на долю Fe. Р-р Fe для калибровки получают растворением 0,4 *г* чистого Fe в конц. HCl (к-те), окислением HNO_3 до Fe^{3+} и разбавлением до соответствующих конц-ий. Оптич. плотность р-ра $FeCl_3$, в конц. HCl (к-те), разб. равным объемом воды, при 270 *мμ*: 0,110; 0,220; 0,330; 0,442; 0,551; при 340 *мμ*: 0,108; 0,216; 0,325; 0,433; 0,541, при конц-иях Fe 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1 *мг*/100 *мл*. Метод дает не меньшую точность, чем весовое определение Pb, т. е. = 0,1% Pb при содержании его 0,5—5%.

В. Пахомов

38043. **Непрерывная цикличная сополимеризация. Хансон, Зиммерман** (Continuous recycle copolymerization. Hanson A. W., Zimmerman R. L.). Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 11, 1803—1806 (англ.)

Простой метод получения сополимеров заранее определенного постоянного состава с относительно высоким содержанием твердого в-ва основан на непрерывной частичной сополимеризации смеси мономеров, отделении не вступивших в р-цию мономеров от сополимера и возвращении их в реактор вместе с порцией свежих мономеров, компенсирующей расход. Примененный реактор представляет собой змеевиковый теплообменник, по которому циркулирует вязкий р-р сополимера в смеси мономеров. Центробежный насос осуществляет циркуляцию ~ 800 раз в час. В нижнюю часть змеевика вводят возвратную и свежую смеси мономеров, в верхней отбирают часть р-ра сополимера. Такой реактор наиболее пригоден в случае осуществления р-ции при повышенных т-рах и давлениях, хотя для очень высоких т-р и давлений или при тенденции р-ра становится очень вязким или давать частично нерастворимый гель удобнее пользоваться системой из двух взаимно питающих друг друга экструдеров, а для низких т-р и давлений — котлом с мешалкой. Для отгонки летучих применяли вальцевый экструдер типа «пластрудер». Летучие отгоняли под вакуумом (причем холодильник охлаждали рассолом) и возвращали в цикл. В установившемся процессе состав сополимера идентичен составу смеси мономеров, подаваемой для компенсации расхода, или очень близок к этому. Следует по возможности сводить к минимуму потери мономеров в холодильнике и через сальники насосов, а также применять мо-

номеры с миним. содержанием инертных примесей или непрерывно удалять их из возвратной смеси мономеров ректификацией. Возможно, хотя и менее выгодно, применять описанную систему и для полимеризации в р-ре, суспензии или эмульсии. В этом случае р-ритель или воду вводят в систему заранее и добавляют к свежей смеси мономеров лишь в кол-ве, компенсирующем потери; в случае ввода их в свежую смесь мономеров в бóльших кол-вах, их избыток выделяют из возвратной смеси мономеров ректификацией. Приведены примеры цикличной сополимеризации стирола с акрилонитрилом (5—30%), α-метилстиролом (10—40%), малеиновым ангидридом (1—45%) и α-метилстирола с акрилонитрилом (45—85%). Во всех случаях получены однородные прозрачные сополимеры. При фракционировании сополимеров фракции также были однородны по составу. В. Пахомов

38044. Прозрачность пластмассовых пленок. Леконт (La transparence à la lumière des films plastiques. Lecomte Robert), Bull. hortic., 1956, **11**, № 2, 41, 45 (франц.)

Исследованиями светопроницаемости пластмассовых пленок разной толщины установлено, что в отличие от поливинилхлоридной пленки и силикатного стекла полиэтиленовая пленка пропускает УФ-лучи, но на 10% менее, чем стекло, прозрачна к видимым лучам и поглощает несколько больше ИК-лучей. Л. Песин

38045. Получение полых изделий по способу «голофоль». Опавский (The Holofol process. Opavsky Walter) Chem. Age India, 1956, **7**, № 1, 71—74 (англ.)

Описан способ «голофоль» для получения бесшовных полых изделий из пленок термопластов (эфиры целлюлозы, поливинилхлорид, полиамиды) и эластомеров (СК и НК), согласно которому пленки помещают в ванну из смеси в-в, вызывающих их набухание, и затем подвергают термич. обработке, следствием которой является образование полости, заполненной газом. Рассмотрены преимущества данного способа перед сваркой и склейкой пленок. Л. Песин

38046. Воски из низкомолекулярного полиэтилена. Детабль (Cires de polyéthylène à bas poids moléculaire. Destable A.), Ind. plast. mod. 1956, **8**, № 4, 21—22 (франц.)

Обзор свойств и применения низкомолекулярных воскоподобных полиэтиленов в произ-ве упаковочной бумаги и картона, мастик и лаков и в резиновой пром-сти. Л. Песин

38047. Полиэтилен. Гендерсон (Polyethylene. Henderson W. E.), Canad. Chem. Process., 1955, **39**, № 3, 70, 72 (англ.)

Описаны свойства полиэтиленовых пленок и области их применения. М. Санькова

38048. Твердые катализаторы полимеризации этилена. Питерс, Злец, Эверинг (Solid catalysts in ethylene polymerization. Peters E. F., Zletz Alex, Evering B. L.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 11, 1879—1882 (англ.)

Исследована каталитич. активность ряда металлов и окислов на твердых носителях: удачные результаты получены, напр., с Ni (5%) на активированном кокосовом угле и с MoO_3 (8%) на Al_2O_3. Катализатор (К) активировали в токе H_2: Ni-К при 200—260°, Mo-К при 430—480° и 1—5 *ат* в течение 30 мин. Полимеризацию вели во вращающемся автоклаве объемом 183 *мл* с загрузкой 25 *мл* К. После активации К устанавливали желаемую т-ру, добавляли 100 *мл* р-рителя, нагнетали C_2H_4 до 70 *ат* и после падения давления до 56 *ат* добавляли еще C_2H_4. Р-ция продолжалась 2 часа. Полиэтилен (I) экстрагировали кипящим ксилолом. При непрерывном процессе реактором служила труба из нержавеющей стали диам. 25 *мм* и длиной 810 *мм*, в которую загружали 200 *мл* Mo-К. Р-р C_2H_4 накачивали в нижнюю часть реактора для работы под заливом. Р-р I собирали при обычном давлении, и I делили на 3 фракции: твердую, выпадающую из р-ра при охлаждении, полутвердую, остающуюся после отгонки р-рителя, и жидкую, отделяемую от р-рителя ректификацией. Качество I определяли по плотности и уд. вязкости (0,125%-ный р-р в ксилоле). Повышение т-ры при полимеризации снижало выход твердого I и уд. вязкость; выход полутвердого и жидкого I при т-рах > 200° (Mo-К) повышался, и особенно быстро после 300°, причем при 320° I был совершенно жидким. Давление оказывало влияние в связи с изменением растворимости C_2H_4: при периодич. процессе быстрый рост выхода I наблюдался при повышении давления от 1 до 40 *ат*; дальнейшее повышение давления не оказывало влияния. Размер частиц К (Ni-К) не влиял на выход, но с уменьшением размера частиц возрастала уд. вязкость. I. Р-ритель имел значение не только для удаления I с поверхности К, но и для поддержания К в состоянии нужной валентности. O_2 отравляет К, дезактивирующее действие воды менее сильно, но все же значительно; C_2H_2 оказывает незначительное действие. Активность К после падения до 25% от первоначальной восстанавливали полностью пропусканием H_2 при 455° и 14 *ат* в течение 5 мин. (Mo-К). Реактивация могла проводиться многократно, но постепенно становилась менее эффективной вследствие коксования. Такой К полностью регенерировали окислением воздухом при 430° и восстановлением H_2. Уд. вязкость I с Ni-К была 0,1—0,2; с Mo = К 0,2—0,6 и выше. Один радикал CH_3 приходился на 50 звеньев (Ni-К) или на 500 звеньев CH_2 (Mo-К). Плотность I достигала 0,95 (Ni-К), что соответствует 80% кристалличности, или 0,94—0,98 (Mo-К), что соответствует 76—95% кристалличности. I, полученный с Mo-К, обладает значительно более высоким пределом текучести и модулем Юнга, чем обычный I; полученный с Ni-К I занимает промежуточное положение, но значительно ближе к I, полученному с Mo-К. Полученный с Mo-К I имеет т. пл. 130°; изделия из него могут стерилизоваться кипячением. Он обладает низкой проницаемостью для жидкостей и газов, большой жесткостью, прочностью и хим. стойкостью. В. Пахомов

38049. Промотированные молибдатно-алюминатные катализаторы полимеризации этилена. Филд, Феллер (Promoted molybdena-alumina catalysts in ethylene polymerization. Field Edmund, Feller Morris), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 11, 1883—1884 (англ.)

Необходимость частой регенерации MoO_3-Al_2O_3-катализатора (см. пред. реф.) почти полностью устраняется применением в качестве промоторов электроположительных металлов или их гидридов. Промышленный MoO_3-Al_2O_3-катализатор гидроформинга размалывали до 20—30 меш, загружали 0,1—10 *г* в стеклянную трубку и пропускали H_2 (5—10 *л/час*) при 480° в течение 16 час. По охлаждении катализатор переносили в реактор, содержавший р-ритель и промотор (напр., на 0,1 *г* катализатора 50 *мл* очищ. C_6H_6 и 0,08 *г* х. ч. Na). Реактор нагревали до 230° при перемешивании и накачивали C_2H_4 до 70 *ат*, добавляя новые порции C_2H_4 после падения давления на 10%. В этих условиях за 17 час. получали с 0,1 *г* катализатора 2—10 *г* полиэтилена. По охлаждении содержимое реактора выливали во влажный спирт для разрушения избытка Na. После нескольких попеременных промывок водой и ацетоном остается масса, состоящая из полимера и катализатора, из которой полимер экстрагировали кипящим толуолом (~200 *мл/г*), выливали р-р в равный объем ацетона и оставляли охлаждать-

ся. Выделившийся полимер промывали ацетоном, гранулировали и сушили в вакууме при 110° до постоянного веса. При перегонке ацетона, применявшегося для промывки, получали мазеподобную смесь низших полимеров и побочных продуктов. Промоторы выполняют 3 функции: восстанавливают свежеприготовленный и возвратный катализатор, удаляют каталитич. яды из системы и, что всего важнее, непосредственно участвуют в катализе. Восстановление промоторами аналогично восстановлению H_2, но идет при низких т-рах. $LiAlH_4$, Na и CaH_2 обладают неодинаковой восстанавливающей способностью, но все они могут активировать катализатор. Они способны активировать также использованные непромотированные катализаторы без выжигания кокса. Предохранение катализаторов от отравления контактными ядами связано со способностью промоторов соединяться с H_2O, H_2S, CO_2 и меркаптанами, превращая их в относительно безвредные соединения. Действие различных промоторов отличается по эффективности, напр., CaH_2 эффективнее Na удаляет воду, а Na эффективнее взаимодействует с меркаптанами. Однако полезно также предварительно удалить загрязнения из реактора, катализатора, р-рителя и C_2H_4 обычными методами, если применяются малые кол-ва катализатора. Опыты с эффективной очисткой показали, что одна лишь очистка без применения промоторов дает незначительное улучшение. Опыты с проведением полимеризации в отсутствие р-рителя, но в присутствии промотора показали, что C_2H_4 взаимодействует с промоторами. О том же свидетельствует зависимость скорости р-ции от кол-ва промотора. Применение промоторов позволило получать до 180 *г* полиэтилена на 1 *г* катализатора за 1 цикл. Промоторы влияют лишь на кол-во, но не на качество полимера. Были найдены многие новые катализаторы и промоторы.

В. Пахомов

38050. **Металлорганические соединения в полимеризации этилена.** **Фридлендер, Оита** (Organometallics in ethylene polymerization. Friedlander Herbert N., Oita Katashi), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 11, 1885—1890 (англ.)

Для выяснения роли металлорганич. соединений в полимеризации этилена при низком давлении изучали взаимодействие Li- и Al-органич. соединений с $TiCl_4$ и каталитич. активность полученных при этом продуктов. Восстановление $TiCl_4$, Li- и Al-органич. соединениями в соединения Ti^{3+} определяли количественно гидролизом продукта р-ции и титрованием $FeCl_3$ в присутствии NH_4CNS; Ti^{2+} при гидролизе переходит в Ti^{3+} с выделением H_2. Для качеств. определения металлорганич. соединений применяли цветную р-цию с кетоном Михлера, для Li-органич. соединений — р-цию с диметилброманилином и бензофеноном. При низких соотношениях $RLi:TiCl_4$ происходит восстановление в Ti^{3+} на 50—60%; при содержании $\geqslant 4$ молей RLi на 1 моль $TiCl_4$ осадок каталитически активного соединения содержит в основном 4-валентный Ti. В случае AlR_3 осадки содержат главным образом 3-валентный Ti. При мол. соотношении $C_4H_9Zi:TiCl_4$, равном 2:1—4:1 образуется металлорганич. соединение, не дающее положительной р-ции на C_4H_9Li, что подтверждает образование Ti-органич. соединений или прочных комплексных соединений RLi с соединениями Ti. При мол. соотношении $C_4H_9Li:TiCl_4 > 4:1$ был найден избыток C_4H_9Li. При мол. соотношениях $AlR_3:TiCl_4 < 1:1$ наличия металлорганич. соединений не обнаружено; в пределах 1:1—2,5:1 появлялась слабая, а при $> 2,5:1$ — сильная положительная р-ция на металлорганич. соединения. Восстановление в 2-валентный Ti происходило лишь в незначительной степени как в случае RLi, так и AlR_3. Осадки, полученные с RLi в присутствии C_2H_4, обладали большей каталитич. активностью, чем полученные в атмосфере N_2 или He; в случае AlR_3 наличие C_2H_4 при осаждении катализатора не влияло на активность последнего. Активность катализатора зависит от мол. соотношений металлорганич. соединения и $TiCl_4 \cdot C_4H_9Li$ давал пик активности при соотношении 1,5:1, если осаждение катализатора вели в отсутствие C_2H_4. Это соответствует условиям максим. восстановления Ti. При осаждении катализатора в присутствии C_2H_4 появлялся второй пик активности при соотношении $C_4H_9Li:TiCl_4$, равном 4:1, что соответствует, вероятно, условиям максим. комплексообразования. Максим. активность в случае (*изо*-$C_4H_9)_3Al$ была достигнута при мол. соотношениях 1:1, что также соответствует максим. восстановлению Ti; хотя $(CH_3)_3Al$ постепенно образует с $TiCl_4$ осадок катализатора лишь при пропускании C_2H_4, активность полученного катализатора такая же, как и с (*изо*-$C_4H_9)_3Al$. Мол. вес полимера (определенный по вязкости расплава) изменяется параллельно изменению активности катализатора. Из вышеприведенных данных следует, что полимеризация C_2H_4 при низких давлениях идет в присутствии гетерог. катализаторов. Активные центры инициирования, связанные с твердыми поверхностями, могут быть радикалами или ионами, легко образующимися в результате разложения металлорганич. соединений или комплексов. Такими соединениями являются производные 3-валентного Ti, образующиеся с RLi в отсутствие C_2H_4 или с R_3Al; производные 4-валентного Ti катализируют полимеризацию лишь, если при смешении C_4H_9Li с $TiCl_4$ присутствует C_2H_4. Это объясняется нестабильностью металлорганич. комплекса, образуемого 4-валентным Ti. Если C_2H_4 не присутствует при разложении комплекса, инициирование активным Ti-радикалом может быть потеряно. Существует ряд схем образования свободных радикалов или ионов, приложимых к данной системе (гомолитич. расщепление металлорганич. соединения, присоединение олефина к непарному *d*-электрону металла переходной группы в низшем валентном состоянии или к поляризованной металлорганич. связи). Высокая конц-ия C_2H_4 на поверхности катализатора в результате хемисорбции позволяет вести р-цию при низких давлениях. Наличие поверхности повышает также скорость р-ции роста цепи по сравнению с побочными р-циями; движущей силой здесь является экзотермич. р-ция хемисорбции. Все три вышеупомянутых варианта гетерог. полимеризации (радикальный, ионный и ионно-радикальный) связаны с ориентировкой олефина, что дает в случае 1-олефинов изотактич. (стереоспецифич.) полимеры. Вопрос о составе активных металлорганич. комплексов и о том, какой из возможных вариантов гетерог. полимеризации имеет место в данном случае, требует дополнительного изучения.

В. Пахомов

38051. **Хлорированные простые эфиры фенолов — новые пластификаторы для пластмасс.** **Песта, Зинвель** (Gechlorte Phenoläther eine neuartige Gruppe von Kunststoff-Weichmachern. Pesta Otto, Sinwel Friedrich), Kunststoffe, 1956, **46**, № 4, 155—157 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В Австрии разработано получение моллана (смесь 80—85% тетрахлордибутоксибензола с 20—15% пентахлорбутоксибензола) и некоторых других алкоксихлорбензолов из полихлорбензолов, напр. из побочных продуктов процесса получения γ-гексахлорциклогексана. Хлорированные простые эфиры фенолов обладают высокой хим. стойкостью и малой горючестью, совместимы с рядом высокополимеров и при т-ре > 110—120° являются эффективными пластификаторами поливинилхлорида. Моллан С имеет т. кип. 347°

при 760 *мм*, летучесть его меньше, чем дибутилфталата, но больше, чем ди-2-этилгексилфталата, он рекомендуется для применения в поливинилхлоридных пастах, которые дают покрытия повышенной твердости, а также для получения электроизоляционных композиций на основе поливинилхлорида и хим. стойких покрытий на основе циклизированного и хлорированного каучука. Л. Песин

38052. **О вязкости растворов фракций поливинилхлорида в циклогексаноне. Арле, Жакке** (Remarques sur les viscosités de fractions de C. P. V. diluées dans la cyclohexanone. Arlet F., Jacqué L.), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 4, 46 (франц.)

Поливинилхлорид (I), со средним мол. в. 45 000 фракционировали растворением пленки I, нанесенной на мелкодисперсное инертное в-во, последовательно в C_6H_6, $CHCl_3$, $(CH_3)_2CO$ и $CH_3COC_2H_5$. Найдено, что на графиках зависимости приведенной вязкости р-ров фракций в циклогексаноне от конц-ии имеются минимумы в интервале конц-ий 0,1—0,5 *г*/100 *мл*. Аналогичное явление было ранее отмечено другими авторами в отношении р-ров фракций полистирола (мол. в. 250 000) в толуоле и интерпретировано разворачиванием свернутых в клубки молекул полимера при сильных разбавлениях. Л. Песин

38053. **Сульфирование ароматических поливиниловых соединений. Рот** (Sulfonation of poly(vinyl aromatics). Roth Harold H.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 11, 1820—1822 (англ.)

Наибольшие затруднения при сульфировании полимеров связаны с побочной р-цией образования сульфоновых мостиков. Рассмотрены различные факторы, влияющие на ход сульфирования: типы сульфирующих агентов, полимеров и р-рителей, мол. вес полимеров, конц-ия реагентов, перемешивание, чистота р-рителя и реагентов, т-ра, мол. соотношения, порядок ввода реагентов, объем реактора и быстрота обработки реакционной смеси по окончании р-ции. Ценные продукты получаются при низких конц-иях, эффективном перемешивании полимеров, содержащих винилтолуол, низких т-рах, применении чистых р-рителей, противотоке реагентов, малых размерах реактора, небольшом избытке сульфирующего агента и быстрой переработке продукта р-ции, в случае применения SO_3 или HSO_3Cl. Хорошие результаты получаются при использовании аддитивных комплексов SO_3 с диоксаном и, в особенности, с *бис*-β-хлорэтиловым эфиром. В. Пахомов

38054. **Деструкция гидрофильных сшитых смол. Экспериментальное определение стабильности сульфированных сополимеров стирола. Коллинс, Литтерио, Маркус** (Degradation of hydrophilic crosslinked resins. Collins John J., Litterio Frank R., Markus Richard L.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 11, 1843—1848 (англ.)

Стабильность к окислительной деструкции сульфированных сополимеров стирола, содержащих относительно небольшие кол-ва сшивающих агентов (т. е. легко набухающих), сравнивалась по следующей методике: 0,5 *г* сухой смолы, измельченной до 40—60 меш, суспендировали в 1 *л* дистил. воды и барботировали воздух (~600 *мл/мин*). Через 90 мин. определяли содержание водорастворимого линейного полимера в аликвотной пробе (100 *мл*) гравиметрически или УВ-спектрофотометром. Добавляли 10 *мл* аскорбиновой к-ты и после 90 мин. пропускания воздуха брали вторую пробу. Третью пробу брали через день, после чего добавляли 20 *мг* аскорбиновой к-ты и отбирали четвертую пробу после 90 мин. пропускания воздуха и пятую — через день. Найдено, что стабильность смол находится в прямой зависимости от стабильности сшивающего агента, его конц-ии в сополимере и от размеров частиц смолы. Стабильность смол обратно пропорциональна конц-ии инициатора. Величина набухания смолы в р-рителе обратно пропорциональна стабильности в среде данного р-рителя. Уязвимыми местами в структуре смолы являются перекисные мостики, образующиеся при сополимеризации в присутствии O_2; нарушения правильности соединения звеньев (соединение «хвост к хвосту»); точки разветвления и переноса цепей. Наиболее подвержен окислению третичный, и наименее — четвертичный атом С. В. Пахомов

38055. **Теплостойкие полимеры метилстиролов. Мелкор** (Heat-resistant methylstyrene polymers. Melchore J. A.), Mod. Plastics, 1956, 33, № 7, 163, 164, 166, 250, 252 (англ.)

Для синтеза метилстирола (I) 2 моля $C_6H_5CH_3$ конденсируют с 1 молем $CH{\equiv}CH$ и образующиеся несимметричные дитолилэтаны подвергают крекингу в паровой фазе при 400—600°. Получают 65% пара-, 33% орто- и 2% мета-изомеров I. Изучена полимеризация каждого изомера и смеси их указанного состава. Полимеризация I протекает с очень малой усадкой; литые изделия обладают значительной теплостойкостью, и многократное кипячение их в воде при 100° не вызывает изменения формы, а усадка при этом $\leqslant$0,31%. Сополимер I (70%) и акрилнитрила (30%) обладает улучшенными свойствами по сравнению с полиметилстиролом и акрилнитрилстирольным сополимером. I может успешно заменять стирол в произ-ве каучука и может быть использован в бумажной и текстильной пром-стях. С. Каменская

38056. **Поливинилхлоридный пластик — новый переплетный материал. Крецшмар** (Plastwerkstoff PVC — ein neues Einbandmaterial. Kretzschmar H.), Papier und Druck, 1956, 5, № 1, Buchbinderei und Papierverarbeitung 1—4 (нем.)

Обзор методов изготовления переплетных крышек из поливинилхлорида и прикрепления их к книжному блоку. Л. Песин

38057. **Применение полиметилметакрилата в механике. Вильнёв** (Les applications mécaniques du plexiglas. Villeneuve C.-R. de), Rev. gén. méc., 1956, 40, № 86, 47—52 (франц.)

Обзор свойств полиметилметакрилата и его применения в защитных экранах, для демонстрационных целей, для изучения напряжений фотоэластич. методом и т. д. Е. Хургин

38058. **Сравнительное исследование пластмассы суперакрил. Ритце, Франц** (Vergleichende Untersuchungen des Kunststoffes Superacryl. Ritze H., Franz G.), Dtsch. zahnärztl. Z., 1957, 12, № 16, 1118—1126 (нем.)

Исследована ударная прочность, прочность при статич. и длительном переменном изгибе в сухом и влажном состояниях акриловых пластмасс, применяемых для изготовления зубных протезов (паладон, стеллон, суперакрил). Ни один из этих материалов не обладает максим. показателями при всех испытаниях. Напр., суперакрил имеет максим. прочность при длительном переменном изгибе, но миним. прочность — на удар. В. Гельперина

38059. **Пентон — новый хлорсодержащий полимер. Кронин** (Penton — a new chlorine-containing polymer. Cronin E. W.), Mod. Plastics, 1957, 34, № 6, 150, 152, 154, 156, 231 (англ.)

Пентон — новый термопластичный полимер, представляющий собой полиэфир состава $[-CH_2C(CH_2Cl)_2-CH_2O-]_n$ и содержащий 45,5% хлора. Благодаря своему строению он чрезвычайно устойчив к нагреванию и может перерабатываться при 285° без отщепления HCl. Он имеет высокую степень кристалличности, обладает низкой вязкостью в расплавленном состоя-

нии и медленно кристаллизуется при охлаждении, вследствие чего хорошо прессуется, дает малую усадку и совершенно не дает внутренних напряжений. Его ценными свойствами являются низкое водопоглощение (0,01%), стабильность размеров при изменении влажности, высокая прочность на растяжение при 100° (245 *кг/см*^{2}) и малая холодная текучесть. По химстойкости он занимает промежуточное положение между фторполимерами и поливинилхлоридом, исключительно стоек к гидролизу в слабощел. и кислой среде. Пентон может применяться как высокочастотный диэлектрик в условиях высокой влажности. Он обладает очень высоким объемным сопротивлением ($6 \cdot 10^{15}$), не меняющимся после пребывания в течение недели в кипящей воде. Из него можно изготовлять вентили, прокладки для подшипников, изоляцию для электромоторов холодильных машин, тросы, а также пленку, аналогичную майлару. В. Гельперина

38060. **Полисульфидные жидкие полимерные герметизирующие составы. Сноддон, Мидлтон** (Polysulfide liquid polymer sealers. Snoddon W. J., Middleton J. C.), Prod. Engng, 1955, **26**, № 3, 129—132 (англ.)

Популярная статья. С. Шишкин

38061. **2-Метил-5-винилпиридин в рецептурах полиэфирных смол. Уилок** (2-methyl-5-vinylpyridine in polyester resin formulations. Wheelock Charles E.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 11, 1929—1930 (англ.)

В рецептуре полиэфирной смолы, включавшей 65 вес.% ненасыщ. полиэфира «атлак LV» и 35 вес.% стирола, последний полностью или частично заменяли равным по весу кол-вом 2-метил-5-винилпиридина (I). Катализаторами служили третичный бутилпербензоат или перекись метилэтилкетона с промоторами нафтенатом Co или додецилмеркаптаном. Из полученных смесей изготовляли отливки в пробирках диам. 25 *мм* и вырезали для испытания на изгиб бруски сечением 12,7 × 12,7 *мм*. Образцы стеклотекстолита готовили ручной укладкой с отвержением в винтовом прессе, помещаемом в термостат. Замена до 20% стирола (из 35%) на I повышала прочность на изгиб образцов стеклотекстолита, приготовленного как на стеклоткани, термически очищ. от замасливателя, так и на обработанной Cr-комплексом. Максим. прочность на изгиб достигала 4500 *кг/см*^{2} по сравнению с 3300 *кг/см*^{2} в отсутствие I. В случае литых смол максим. прочность на изгиб была получена при замене на I 15 ч. стирола из 35 (825 *кг/см*^{2} против 415 *кг/см*^{2} в отсутствие I). Улучшение смачивания стекловолокна смолой, содержащей I, позволяет обойтись без спец. обработки стеклоткани для получения высокой прочности. Применение органич. галогенидов, $C_6H_5CHCl_2$ и $CHBr(COOC_2H_5)_2$ для превращения I в соответствующие четвертичные N-производные дает иногда снижение времени желатинизации при сохранении механич. свойств; наблюдается также возникновение ярких и прозрачных окрасок, тон которых зависит от конц-ии органич. галогенида. В. Пахомов

38062. **Реакция глицидилового эфира с аминами. Шектер, Уинстра, Куркджи** (Glycidyl ether reactions with amines. Shechter Leon, Wynstra John, Kurkjy Raymond P.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 1, 94—97 (англ.)

Механизм отверждения эпоксидных смол изучали с помощью р-ции глицидилового эфира с алифатич. аминами (в особенности с низшими, напр. диэтиламином), которые идут очень быстро, но могут быть замедлены стерич. трудностями. Напр., скорость р-ции с диизопропиламином резко понижена. Ароматич. амины значительно менее реакционноспособны. Образующиеся в процессе р-ции или имеющиеся в р-рителе OH-группы значительно ускоряют р-цию амина с глицидиловым эфиром, являясь во всех случаях лишь катализаторами. Предложен механизм ускорения р-ции OH-группами. Л. Песин

38063. **Реакции глицидилового эфира со спиртами, фенолами, карбоновыми кислотами и ангидридами кислот. Шектер, Уинстра** (Glycidyl ether reactions with alcohols, phenols, carboxylic acids, and acid anhydrides. Shechter Leon, Wynstra John), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 1, 86—93 (англ.)

Механизм отверждения смол изучали с помощью модельных катализированных и некатализированных р-ций фенилглицидилового эфира со спиртами, гликолями, фенолами, карбоновыми к-тами и ангидридами. Некатализированные р-ции идут очень медленно и достигают заметной скорости при т-ре ⩾200°. Р-ции значительно ускоряются основными катализаторами; отмечена высокая селективность последних по отношению к кислотным реагентам. Дан обобщенный механизм р-ций глицидиловых эфиров в присутствии оснований. Л. Песин

38064. **Успехи в области полиэфирных смол** (Progrès récents dans le domaine des résines de polyester. C. N.), Rev. prod. chim., 1956, **59**, № 1224, 152—153 (франц.)

Для снижения горючести полиэфирных пластиков применяют добавку соединений Sb и хлорсодержащих органич. соединений. Теплостойкость повышается при замене фталевой к-ты изофталевой и при модификации эпоксидными смолами. Замедление отверждения полиэфира при соприкосновении с воздухом предотвращают введением в композиции восков. Для улучшения свойств полиэферных лаков заменяют стирол винилтолуолом. Л. Песин

38065. **Опыты с эпоксидной смолой «Упон 1200P». Кинзл** (Zkušenosti s epoxydovou pryskyřicí UPON 1200P. Kynzl J.), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 4, 161 (чешск.)

Опыты по защите от коррозии насыщ. р-ром технич. лимонной к-ты при 80° показали высокую эффективность покрытий из эпоксидной смолы «Упон 1200P» с 30% TiO_2. Такое покрытие через 1000 час. находилось в удовлетворительном состоянии, тогда как покрытие из непигментированной смолы уже через 192 часа теряло прочность. Отверждение покрытия на холоду происходит в кислой среде (5% $CuSO_4$ с H_2SO_4; pH 0,5); композиции с TiO_2 могут найти применение в лабор. практике (окраска титровальных столов, приготовление замазок и клеев для склейки фарфора). Л. Песин

38066. **Эпоксидная смола «эпикот» — пленкообразующее вещество и стабилизатор поливинилхлорида. Пардуччи** (La resina epossidica «Epikote» sostanza filmogena e stabilizzante per PVC. Parducci M.), Materie plast., 1956, **22**, № 3, 223—227 (итал.)

Обзор. Библ. 7 назв. Л. Песин

38067. **Литые смолы. Их характеристики и применение. Камерон** (Cast resins. Their characteristics and applications. Cameron A. B.), Techn. J. Brush. Group, 1957, 5, № 1, 9—13, 41 (англ.)

Эпоксидные смолы применяют в электротехнике для заливки контактных колец, мелких коллекторов, трансформаторов тока и напряжения, распределительных устройств, вводов трансформаторов, распределительных коробок, а также для крепления инструмента, изготовления моделей, литьевых форм и т. п. Для эпоксидных смол применяют два типа отвердителей — амины и к-ты, при отверждении аминами получают смолы с более высокой теплостойкостью, но отверждение протекает более экзотермично, чем с к-тами. Выбор отвердителя определяется требованиями к систе-

ме, которая должна иметь необходимые вязкость, срок жизни и скорость отверждения. Смолы с аминами отвердевают при $\sim 20°$, с к-тами — при повышенных т-рах, напр. при 130°. Процесс отверждения для крупных деталей требует тщательного контроля, так как слишком высокая т-ра или неравномерное распределение т-ры в изделии может вызвать внутренние напряжения в смоле, ухудшающие ее механич. и диэлектрич. свойства. Для уменьшения внутренних напряжений необходимо тщательно разрабатывать конструкцию изделия и выбирать подходящий отвердитель и режим отверждения. Для регулирования усадки и теплового режима отверждения применяют прокладки из полисилоксанового каучука, вводят наполнители или используют тяжелые металлич. формы для лучшего теплоотвода. Для разнообразных применений эпоксидных компаундов обычно требуется $\geqslant 6$ их различных модификаций, в том числе: 1) компаунд, отвердевающий при высокой т-ре, обладающий лучшими механич. и диэлектрич. характеристиками. Срок жизни смеси — несколько часов, время отверждения ~ 1 часа. Компаунд применяют при изготовлении трансформаторов тока; 2) компаунд холодного отверждения (обычно 24 часа при $\sim 20°$), пригодный для герметизации небольших изделий; 3) смесь общего применения, обладающая длительным сроком жизни и малой экзотермичностью при отверждении; 4) низковязкий компаунд с добавкой стирола, который может хорошо пропитывать обмотки трансформаторов и содержать повышенное кол-во наполнителя; 5) эластичный компаунд, содержащий тиокол или полиамиды, которые повышают прочность на удар, но снижают диэлектрич. свойства; 6) компаунд с малой усадкой и медленной скоростью отверждения, получаемый при введении большого кол-ва наполнителя.

С. Шишкин

38068. Процесс отверждения фенольных смол. Рентгеноструктурный анализ. Сперр, Эрат, Майерс (Curing process in phenolic resin X-ray diffraction analysis. Spurr Robert A., Erath Edward H., Myers Howard), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 11, 1838—1839 (англ.)

Рентгеноструктурный анализ фенольных смол в различных стадиях отверждения показывает, что максимум радикальной функции распределения при 4,8 А, вероятно соответствующий расстоянию, разделяющему полимерные цепи, возрастает в ходе отверждения. Это находится в видимом противоречии с усадкой смол при отверждении и может быть объяснено лишь тем, что в начальных стадиях отверждения образуются главным образом короткие цепные молекулы, и смола показывает характеристич. межмолекулярное расстояние, наблюдаемое на моделях при параллельном расположении цепей. Отверждение, связанное с дальнейшим сшиванием и разветвлением полимера, приводит к менее плотной упаковке. Общая усадка смолы приписывается потере летучих и исчезновению относительно крупных пустот.

В. Пахомов

38069. Процесс отверждения фенольных смол. Электронномикроскопический анализ. Сперр, Эрат, Майерс, Пиз (Curing process in phenolic resin electron-microscopic analysis. Spurr Robert A., Erath Edward H., Myers Howard, Pease Daniel C.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 11, 1839—1842 (англ.)

Образцы фенольных смол для электронномикроскопич. исследования готовили отбиванием от кусочков смолы тонких лепестков и получением оттененных Cr реплик поверхностей излома. Другой тип образцов представляли сверхтонкие срезы ($< 0,1$ μ), полученные с помощью ультрамикротома Портер — Блюма со стеклянным ножом. Образцы получали также намазкой вязкой неотвержденной смолы тончайшим слоем на стекло и приготовлением оттененных Cr реплик ее поверхности. Наблюдения над различными типами образцов дополняли и подтверждали друг друга. При увеличениях до 90 000 × поверхность многих образцов состояла из глобулярных частиц (мицелл) довольно однородных размеров ($\sim$ 400 А), хотя в ряде случаев поверхность была гладкой, что указывает на сравнительно небольшое различие в прочности между мицеллами и материалом интермицеллярных зон. В некоторых редких случаях наблюдались линейные образования из мицелл. В процессе отверждения размер мицелл уменьшается (в 2—3 раза за 480 час. при 176°), возможно в результате термич. и окислительной деструкции. На срезах также наблюдались мицеллы. Размеры индивидуальных капелек тонкого слоя смолы на стекле были однородны ($\sim$ 1200 А). Поскольку эти капельки расплющены на поверхности стекла, объем их, несмотря на больший диаметр, может совпадать с объемом мицелл в твердой смоле. Они также образуют линейные структуры, направление протяженности которых не связано с направлением намазки смолы. Таким образом, фенольные смолы имеют неоднородную структуру, но мицеллы не являются дискретными частицами, а лишь отражением различий в когезии, существующих в непрерывной фазе смолы. Данные электронномикроскопич. исследований находится в согласии с моделью Хувинка (губка, заполненная вязкой жидкостью), а также с теорией Штегера, отличающейся от теории Хувинка лишь признанием иного характера связей. Наконец, теория Мегсона, согласно которой отвержденная фенольная смола имеет незначительное число сшивок и открытую структуру с многочисленными пустотами, также не противоречит полученным данным. См. также пред. реф.

В. Пахомов

38070. Приготовление новолачных смол с преобладанием орто-структуры. I. Каталитическое и ориентирующие влияние металлических ионов. Фрейзер, Холл, Раум. II. Ход реакции. Фрейзер, Холл, Дженкинс, Раум (Preparation of high-ortho novolak resins. I. Metal ion catalysis and orientation effect. Fraser D. A., Hall R. W., Raum A. L. G. II. The course of the reaction. Fraser D. A., Hall R. W., Jenkins P. A., Raum A. L. J.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 12, 676—700 (англ.)

I. Найдено, что образованию быстро отверждающихся в присутствии уротропина фенолформальдегидных новолачных смол с высоким содержанием 2- и 2,6-замещ. ядер способствуют: 1) мол. избыток фенола; 2) присутствие в р-ре солей 2-валентных Mn, Zn, Cd, Mg, Co, Ca, Ba (в порядке убывания эффективности); 3) кажущееся значение pH 4—7. Ионы 2-валентных Ni, Fe и Pb также способствуют образованию орто-структур, но дают побочные р-ции с CH_2O; ионы Cu^{2+}, Hg^{2+}, Na^{+}, Li^{+} и Al^{3+} неэффективны. Мол. веса новолаков, полученных описанным методом, возрастают с увеличением pH и снижением мол. избытка фенола, а степень орто-замещения при этом снижается. Предварительные опыты показали, что ориентирующее влияние сохраняется и в дальнейшей конденсации первичных продуктов р-ции. Кривые распределения мол. весов при фракционировании описываемых смол отличались от обычных (полученных с кислым катализатором).

II. Хроматографией на бумаге подтверждены результаты, найденные в 1-й части работы, в отношении изомерного состава продуктов. Показано образование значительных конц-ий *бис*-2-оксибензилового эфира, который при 130—140° разлагается с образованием салигенина и новолаков, не содержащих метилольных групп, что говорит об отщеплении CH_2O. Подтверждено сохра-

нение ориентирующего влияния в дальнейшей конденсации, которая может следовать по двум направлениям: 1) обычная конденсация метилольных групп с ядрами; 2) образование оксибензиловых эфиров. Механизм ориентации не исследован, но предположительно связан с образованием внутрикомплексных группировок с участием 2-валентных металлич. ионов.

В. Пахомов

38071. **Рациональный синтез циклического четырехядерного *п*-крезолноволака. Хейс, Хантер** (Rational synthesis of cyclic tetranuclear p-cresol novolak. Hayes B. T., Hunter R. F.), Chemistry and Industry, 1956, № 12, 193—194 (англ.)

Циклический 4-ядерный *п*-крезол-новолак (т. пл. >300°) получен циклизацией соответствующего линейного 4-ядерного резола, нагреванием разб. р-ра в CH_3COOH в присутствии HCl. При попытке провести циклизацию нагреванием толуольного р-ра получен лишь линейный 4-ядерный новолак. Синтез показывает на возможность образования циклич. структур при отверждении фенолформальдегидных смол.

М. Галашина

38072. **Некоторые новые производные тиомочевины, пластические массы и красители из них. Ковалев** М. П., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1954, 4, 203—206

38073. **Литье под давлением полиамидов. Брундо** (Lo stampaggio ad iniezione dei poliamidi. Brundo G.), Ingegnere, 1956, 30, № 7, 701—704 (итал.)

Обзор основных свойств полиамидных композиций для литья под давлением, требований к прессформам и литьевым машинам, условий переработки и основных областей применения изделий из полиамидов.

В. Пахомов

38074. **Новые типы поликапролактама для изготовления пленок, стержней и труб. Габлер** (Neue Grilontypen zur Herstellung von Folien, Stangen und Rohren. Gabler R.), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 8, 173—174, № 9, 205—206 (нем.)

Охарактеризованы новые типы поликапролактама: грилон-F 35 для изготовления пленок методом раздувания и грилон-R 50 для изготовления труб. Эти полиамиды обладают мол. в. ~ 70 000 (в лабор. условиях получены образцы с мол. в. > 100 000) и вязкостью расплава $10^4 - 3 \cdot 10^5$ *пуаз* при 230—260°. Они выдерживают в 30 раз большее число перегибов, чем обычный поликапролактам (мол. в. ~ 10 000), а ударная вязкость их столь велика, что не может быть измерена обычными методами.

Л. Песин

38075. **Поликапролактам — найлон 6. Воскемп** (Nylon 6, or caprolactam — type nylon. Voskamp H. A.), Canad. Text. J., 1956, 73, № 7, 6064 (англ.)

Преимущества поликапролактама как пластмассы: низкий уд. вес, высокая прочность, стойкость к удару, истиранию, действию р-рителей и коррозионно-активных в-в, малое влияние адсорбируемой влаги на свойства, позволяют использовать поликапролактам для изготовления шестеренок, вкладышей для подшипников, кабельной изоляции, электрич. фурнитуры, вентилей и т. п., применяемых в ряде отраслей пром-сти и народного х-ва.

Ю. Васильев

38076. **О некоторых замечательных свойствах силиконов. Рёйтер** (Merkwürdiges von den Silikonen. Reuther H.), Wiss. und Fortschr., 1956, 6, № 4, 105—107 (нем.)

Популярный очерк.

Е. Х.

38077. **Роговые пластмассы. I. Пластификация и свойства. II. Композиция из рога, фенола и шеллака. Бандьопадхьяй** (Horn plastics. I. Plasticization and properties. II. Horn phenol-shellac composition. Bandyopadhyay N. N.), J. Indian Chem. Soc. Industr. and News Ed., 1953, 16, 195—200; 1954, 17, 20—22 (англ.)

I. Изучены пресспорошки, изготовленные из отходов рога, пластифицированных $(HOCH_2)_2$ или глицерином, из которых можно изготовлять гибкие изделия, обладающие достаточно высокой ударной вязкостью.

II. Разработана композиция из рога, фенола и шеллака, содержащая 73% отходов рога. Формованные изделия из этой композиции по физ.-мех. и электрич. свойствам не уступают другим пластмассам.

Э. Тукачинская

38078. **Образование трещин в изделиях из термореактивных пластмасс. Кунце** (Rißbildung in Duroplastteilen. Kuntze A.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 1, 33 (нем.)

Для устранения возможности образования трещин в прессованных изделиях из термореактивных пластмасс (возникающих чаще всего в изделиях с большой толщиной стенок или имеющих резкие переходы) рекомендуется подвергать детали термич. обработке в течение нескольких часов при 120°.

Л. Песин

38079. **Свойства полиэфирных стеклопластиков. Зилвар** (Vlastnosti polyesterových skelných laminátů. Zilvar V.), Strojírenství, 1956, 6, № 9, 612—620 (чешск.)

Обзор. Исходные в-ва, методы произ-ва и испытаний, свойства стеклопластиков. Даны рекомендации по подбору уд. давлений при прессовании этих материалов. Библ. 25 назв.

В. Пахомов

38080. **Печатные схемы в электронной промышленности. Стюарт** (Printed circuit industry expands. Stewart Stanley B.), Steel, 1955, 137, № 23, 148—149 (англ.)

Обзор методов получения, свойств и применения печатных схем с использованием слоистых пластиков.

Л. Песин

38081. **Жесть с покрытием из пластмасс. Франк** (Bleche mit Plastic-Überzug. Frank G.), Ind.-Anz., 1957, 79, № 7, 87—88 (нем.)

Для антикоррозийной защиты жести (толщиной 0,3—1,25 *мм*) и листового Al (толщиной 0,5—1 *мм*) их покрывают пленкой поливинилхлоридного пластиката (толщиной 0,15—0,30 *мм*), привариваемой к металлу с помощью индукционного сварочного аппарата или роликовых электродов. После 3 лет наружной экспозиции в условиях воздействия промышленных газов поверхность жести, покрытая пленкой, почти не изменилась; после 600 час. термообработки такого материала при 65° адгезия пленки к металлу не уменьшилась.

Л. Песин

38082. **Материалы для настилки полов. Фортун** (Fußbodenbeläge. Fortun E.), Kunststoffe, 1957, 47, № 10, 569—578 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор свойств, методов изготовления и эксплуатационных характеристик различных материалов, применяемых для покрытия полов в промышленных и жилых зданиях. Подробно охарактеризованы применяемые для этой цели пластич. материалы: поливинилхлорид, поливинилацетат, кумароно-инденовые смолы и линолеум. Описаны стандартные методы испытаний.

В. Гельперина

38083. **Пластмассовые пленки как упаковочные материалы. Оль** (Kunststoff — Folien für Verpackungszwecke. Ohl Fritz), Kunststoffe Plastics, 1957, 4, № 2, 183—189 (нем.)

Обзор свойств и применения пленок из полиэтилена, целлофана, поливинилхлорида, поливинилового спирта, полиамидов, полиэтилентерефталата, ацетата целлюлозы, гидрохлорида каучука, поливинилиденхлорида, полистирола и т. д. в качестве упаковочных материалов.

В. Гельперина

38084. Разрывы в расплаве — причина шероховатости шприцованных изделий. Торделла (Melt fracture — extrudate roughness in plastics extrusion. Tordella J. P.), S. P. E. Journal, 1956, **12**, № 2, 36—40 (англ.)

Разрывы в расплаве являются наиболее серьезной причиной шероховатости и растрескивания поверхности шприцованных изделий. Это явление наблюдается лишь при давлениях шприцевания, превышающих критическое. Устранение возникающих дефектов может производиться: 1) уменьшением вязкости пластика, напр., при повышении т-ры; 2) улучшением обтекаемости входа в мундштук; 3) увеличением сечения мундштука; 4) уменьшением производительности. Эти 4 метода приводят напряжение к значению ниже критического или повышают крит. значение напряжения. Е. Хургин

38085. Производство специальных профилей из пластмасс на червячных прессах. Эккардт (Fertigung von Plastic-Spezialprofilen auf Schneckenpressen. Eckhardt Werner A. H.), Kunststoff-Rundschau, 1956, 3, № 4, 126—128 (нем.)

Применение вальцов для устройства в экструдируемом изделии углублений, перпендикулярных к направлению выдавливания, дает возможность произ-ва на червячных прессах таких изделий, которые обычно готовят прессованием или литьем под давлением. Приведен пример изготовления таким методом одно- или многополюсных зажимов. Обеспечения точности размеров достигают добавлением к головке калибровочной плитки, в которой проход для материала делается не суживающимся, а призматическим. Приведена таблица прибавок размеров мундштука при переработке поливинилхлорида, полиэтилена, ацетилцеллюлозы, ацетобутиратцеллюлозы, полистирола, полиакрилатов и полиамидов. Е. Хургин

38086. Приготовление и применение внутренне нейтрализованных полиэлектролитов. Хатч, Диллон, Смит (Preparation and use of snake — cage polyelectrolytes. Hatch Melvin J., Dillon John A., Smith Hugh B.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 11, 1812—1819 (англ.)

Новую технологич. операцию — задержку ионов — осуществляют внутренне нейтрализованными полиэлектролитами (ВНП), состоящими из нерастворимых ионообменных смол, внутри трехмерных молекул которых физически заключены линейные молекулы полиэлектролитов с противоположным зарядом полимерного иона. Вследствие внутренней нейтр-ции таких смол, абсорбция катионов и анионов растворенных электролитов происходит одновременно и легко обратима. Десорбция происходит при промывке насыщ. абсорбированными солями ВНП водой, в то время как для регенерации смеси катионит-анионит необходима раздельная обработка ее компонентов минер. к-той и едкой щелочью. Поэтому ВНП весьма пригодны для деминерализации воды и водн. р-ров неэлектролитов. Благодаря значительным различиям в скорости прохождения различных ионов через слой ВНП, возможно их применение также для разделения катионов или анионов или для проведения обменных р-ций между минер. солями, вместо дробной кристаллизации. ВНП получают пропиткой ионообменной смолы мономером, способным давать полимер с противоположным зарядом полимерного иона, с последующей полимеризацией и отмывкой физически несвязанного полимера. Напр., 2100 *мл* влажной смолы «дауэкс I» (сополимер 92% винилбензилтриметиламмония и 8% дивинилбензола), имеющей размер частиц 50—100 меш, в хлоридной форме, помещали в большую колбу и добавляли воду в кол-ве, достаточном для придания смоле подвижности. При перемешивании и охлаждении добавили 200 *мл* 16 н. NaOH и затем 200 *мл* ледяной $CH_2:CHCO_2H$ (нестабилизированной). Через 2 часа добавили 5 *г* $K_2S_2O_8$, быстро перемешали и оставили на 5 час. 30 мин. при 12°, затем пропустили через смесь N_2 и при энергичном перемешивании добавили 5 *г* Na_2SO_3. После стояния 19 час. под N_2 смесь нагревали 2 часа при 80°. Несвязанный полимер растворили в воде, а гранулы смолы отфильтровали. Смолу нагревали сутки с 6 *л* 2 н. NaOH, фильтровали и промывали водой. Получено 2860 *мл* влажной смолы. В. Пахомов

38087. Клеящие вещества будущего. Канафудзи, Накамори, Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, 11, № 4, 40—42 (японск.)

Кратко рассмотрены некоторые вопросы теории адгезии и дана классификация клеящих в-в с точки зрения механизма склейки, происходящей под влиянием р-рителя, давления, т-ры и р-ции между компонентами клеящего в-ва. Библ. 4 назв. В. Иоффе

38088. О зависимости адгезии от степени полимеризации высокополимеров. Эйх (Über den Einfluß des Polymerisationsgrades von Hochpolymeren auf die Haftfestigkeit. Eich T.), Kunststoff-Rundschau, 1956, **3**, № 1, 5—9 (нем.)

Величина адгезии (А) клеев и лаков зависит от сил дипольного взаимодействия молекул полимера и подложки, что связано со строением молекул полимера (степенью свернутости, размерами и полярностью заместителей и т. п.). Шероховатая, сильно полярная поверхность дерева сильнее взаимодействует с полимером, чем гладкие поверхности Al и стекла. С возрастанием мол. веса полимера А уменьшается, вследствие ослабления внешних дипольных сил очень больших, частично свернутых молекул полимера. А зависит от полидисперсности полимеров; однородные полимеры дают наиболее прочные клеи и лаки. С. Каменская

38089. Обзор применения синтетических клеев в Польше и за границей. Бурштын (Przegląd klejow syntetycznych stosowanych w kraju i za granicą. Bursztyn Ignacy), Przem. drzewny, 1957, 8, № 7, 9—12 (польск.)

В 1956 г. во всем мире произведено ~250 000 *т* синтетич. клеев для древесины (8% мирового произ-ва синтетич. смол). Основная доля приходится на мочевинные, меламиновые и фенольные клеи (соответственно 180 000, 20 000 и 30 000 *т*). В Польше в 1956 г. выпущено 1500 *т* синтетич. клеев (~15% произ-ва синтетич. смол). Приведены свойства, области применения, технологич. характеристика различных клеев и экономич. соображения. В. Гельперина

38090. Отбор синтетических клеев для гибких упаковок. Части I, II. Голд (Selecting resin adhesives for flexible packaging. Parts I, II. Gold Sam), Paper, Film and Foil Converter, 1956, **30**, № 3, 28—31; № 4 25, 108 (англ.)

Обзор. Различные синтетич. клеи охарактеризованы с точки зрения применимости в произ-ве мешков, многослойных упаковочных материалов и покрытий на бумаге и другой гибкой упаковке. С. Свердлов

38091. Получение клейких лент. Рейнер (Die Herstellung von Klebebändern. Reiner Stefan), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 20, 586—590 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор свойств и методов получения клейких лент, применяемых в технике и медицине. Приведены рецептуры пропиточных составов для электроизоляционной ленты, для герметизирующих и медицинских пластырей и описаны методы их испытаний.

В. Гельперина

38092. Склеивание при комнатной температуре. Бин (Room-temperature bonding. Been Jerome L.), Mod. Plastics, 1956, **33**, № 7, 126, 128, 133, 134, 136, 137, 244 (англ.)

Обзор свойств и применения эпоксидных клеев холодного отверждения. С. Свердлов

38093. **Современные клеи для металлов, в особенности на основе эпоксидных смол. Шефер** (Moderne Metallkleber unter besonderer Berücksichtigung der Epoxydharze. Schäfer W.), Feingerätetechnik, 1957, 6, № 9, 390—393 (нем.)

Рассмотрены требования к клеям для металлов и влияние условий склейки и обработки поверхности на прочность клеевого шва. Приведены свойства эпоксидных клеев горячего и холодного отверждения, разработанных лабораторией пластмасс Академии наук ГДР совместно с з-дом Лейна и аналогичных клеям, выпускаемым зарубежными фирмами. В. Гельперина

38094. **Исследование мочевинной смолы. Иноуэ, Каваи, Ито** (Inoue Masao, Kawai Michiharu, Itow Gen), Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, 11, № 2, 20—24 (японск.; рез. англ.)

У мочевинной смолы, полученной конденсацией мочевины с формальдегидом в мол. соотношении 1 : 2, приведенная вязкость $[\eta]$ связана с мол. весом (M) ур-нием: $[\eta] = 0{,}74 \cdot 10^{-3} M^{1,05}$. Авторы считают вероятным, что мочевинная смола в стадии В имеет линейную структуру. Прочность склеек мочевинной смолой достигает максим. значения при достижении надлежащего мол. веса и снижается при дальнейшем его росте. Это связано с тем, что силы когезии при повышении мол. веса увеличиваются, а силы адгезии уменьшаются; разрушение склеек смолами низкого мол. веса происходит по смоле, а склеек смолами высокого мол. веса — по поверхности раздела фаз. Л. Песин

38095. **Применение меламина для склейки древесины. Клема** (Melamin in der Holzverleimungstechnik. Klema Friedrich), Kunststoffe Plastics, 1957, 4, № 2, 157—160, 162 (нем.)

Обзор технологии склейки древесины меламиновыми клеями и применения меламиновых смол в произ-ве фанеры, мебельных и декоративных материалов, текстолита, гетинакса, плит из древесных опилок и облагороженной древесины. В. Гельперина

38096. **Новые синтетические материалы и возрастающие требования со стороны кабельной промышленности. Плишар** (Les nouvelles matières synthétiques en face des exigences croissantes des cables électriques. Plichart R.), Rev. Jeumont, 1955, 48, № 32, 209—220 (франц.)

Обзор свойств синтетич. полимеров, применяемых в кабельной изоляции (поливинилхлорид, полиэтилен, полиамиды, хлоропрен, бутилкаучук, гипалон S2, лактопрен BN-12,5, полисилоксановый каучук, политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен). Л. Песин

38097. **Теория смешения в одновинтовом червячном прессе. Мор, Сакстон, Джепсон** (Theory of mixing in the singlescrew extruder. Mohr W. D., Saxton R. L., Jepson C. H.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 11, 1857—1862 (англ.)

Выведены ур-ния для определения смесительной способности червячного пресса, широко применяемого в пром-сти пластмасс в зависимости от его геометрии и операционных условий. Добротность смешения является функцией сдвига элементов жидкости в канале червяка. Выведенные ур-ния показывают, что улучшение смешения достигается при снижении угла нарезки червяка, увеличении глубины нарезки и повышения отношения между током противодавления (отражающим сопротивление в мундштуке) и током подачи (максим. нагнетательная способность пресса). В тех случаях, когда это можно было проверить, вычисленные результаты качественно совпадали с экспериментальными, что подтверждает принятую концепцию сдвига как первичного механизма смешения и правильность сделанных допущений. В. Пахомов

38098. **Пластмассы с точки зрения конструкции и методов формования. Леннинг, Линдстрём** (Plast ur formgivnings- och konstruktionssynpunkt. Lenning Alvar, Lindström Hugo), Plastvärlden, 1956, 6, № 10-11, 398, 400, 403—406 (шведск.)

Рассмотрены основы правильного выбора конструкции и методов формования изделий из пластмасс. В. Пахомов

38099 С. **Ацетоновый экстракт из прессизделий на основе фенопластов** (Extrait acétonique des pièces moulées à base de phénoplastes). Бельг. стандарт 450, 1957 (франц., флам.)

38100 С. **Объемный вес прессовочных материалов** (Masse volumique apparente des matieres à mouler). Бельг. стандарт 451, 1957 (франц.; флам.)

38101 С. **Температура прогиба под нагрузкой** (Température de fléchissement sous charge). Бельг. стандарт, 453, 1957 (франц.; флам.)

38102 С. **Испытания пленок из пластмасс. Определение остаточных изменений свойств после термообработки** (Prüfung von Kunststoff-Folien. Bestimmung der bleibenden Eigenschaftsänderungen nach Warmbehandlung). Стандарт ФРГ 53391, 1956 (нем.)

38103 П. **Способ измельчения полиэтилена в порошок** (Procédé pour la pulvérisation de polyéthylène) [Montecatini Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica]. Франц. пат. 1095790, 6.06.55 [Chimie et Industrie, 1956, 75, № 5, 984 (франц.)]

Для измельчения полиэтилена в тонкий порошок его нагревают до т-ры между 50° и т-рой плавления, предпочтительно до 70—110°, в зависимости от мол. веса и независимо от формы (гранулы, нити, куски и т. д.) В. Пахомов

38104 П. **Способ получения полимеров ненасыщенных органических соединений. Монхейм, Хейм, Керн** (Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten ungesättigter organischer Verbindungen. Monheim Josef, Heim Friedrich, Kern Werner) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 950031, 04.10.56

При полимеризации ненасыщ. органич. соединений, содержащих в молекуле несколько двойных связей, отдельно или в смеси с другими подобными соединениями или с соединениями с одной двойной связью, в водн. среде в присутствии окислительно-восстановительной системы, состоящей из перекисей и восстановителей, вступающих в условиях полимеризации в р-цию с окислителями и не препятствующих р-ции полимеризации (напр., глюкозы, бензоина, формальдегидсульфоксилата Na), восстановитель берут в избытке по отношению к окислителю, что позволяет удалить O_2 из реакционной среды. Напр., в 2000 вес. ч. водн. р-ра, содержащего (в вес. ч.) 60 диизобутилнафталинсульфокислого Na, 16 пирофосфата Na, 4,7 NaOH и 30 олеиновой к-ты, эмульгируют 750 бутадиена и 250 стирола. При введении 2 вес. ч. перекиси бензоила получают при 40° через 14 час. 11,8% каучукоподобного полимера; если кроме того ввести еще 3 вес. ч. бензоина (или оксиметилбензоина), в этих же условиях выход полимера составляет 63,5% (или 72,5%), а при 5 вес. ч. бензоина 98,4%. М. Альбам

38105 П. **Нефтяные смолы, содержащие инден. Фаско, Мервисс** (Résines de pétrole contenant de l'indéne. Fusco James V., Mirviss Stanley B.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1107556, 3.01.56

Пластичные смолы с повышенной т-рой размягчения получают полимеризацией в присутствии $AlCl_3$ или $AlBr_3$ при т-ре от —30 до 85° смеси фракции парофазного крекинга с т. кип. 20—170° и ароматич. фрак-

ции с т. кип. 170—230°, содержащей $\geqslant$10 вес.% индена и взятой в кол-ве, эквивалентном не менее 5, и $\leqslant$ 20% индена по весу, считая на полимеризуемую смесь. Фракция крекинга содержит диолефины (10—25%), ароматич. углеводороды (20—50%), олефины (66—24%), парафины и нафтены (в сумме 1—4%) и не содержит заметных кол-в циклопентадиена.

В. Щекин

38106 П. **Применение озона и продуктов его присоединения к этенам в качестве инициаторов полимеризации в блоке или растворе фторпроизводных этилена и их смесей с другими этиленовыми соединениями. Хусс** (Verwendung von Ozon und oder Ozon — Einwirkungsprodukten auf monomere Derivate der Äthene als Aktivatoren für Block- und Lösungsmittelpolymerisation von fluorhaltigen Äthylenderivaten und ihren Mischungen mit anderen mischpolymerisationsfähigen Äthylenderivaten. Huss Enno) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 949082, 13.09.56

Смесь (в вес. ч.) 25 трифторхлорэтилена, 25 1,1-дихлорэтилена, 10 насыщ. озоном $CHCl_3$ полимеризуют в ампуле в течение 3 суток при 50°; получают 24 ч. хорошо прессующегося сополимера.

М. Альбам

38107 П. **Способ получения сополимеров. Херле, Фикенчер, Зибель** (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten. Herrle Karl, Fikentscher Hans, Siebel Hans Peter) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 946849, 09.08.56

Смесь из 90—99,9 вес. ч. простого винилового эфира, содержащего только одну двойную связь (напр., винилового эфира низшего насыщ. алифатич. одноатомного спирта) и 0,1—10 ненасыщ. простого эфира, содержащего, кроме винильной группы, еще аллильную или гомологичную группу (напр., простого винилаллилового эфира), полимеризуют в присутствии ионного катализатора. Получают каучукоподобные сополимеры, растворимые в органич. р-рителях и способные при дальнейшей полимеризации давать сетчатые структуры. Напр., смесь (вес. ч.) 90 винилэтилового эфира, 10 винилаллилового эфира и 100 петр. эфира, охлаждают до 5°, добавляют 0,02 кислого сульфата Al, полученного при нагревании (4 час., 150°) смеси 20 *г* $Al_2(SO_4)\cdot18H_2O$ и 6,6 *г* H_2SO_4 и поддерживают т-ру 5° до перехода р-ра в гель; после этого дают т-ре медленно подниматься и р-р начинает кипеть. Конец полимеризации заметен по снижению т-ры реакционной массы. Для разрушения катализатора добавляют 1 ч. 5%-ного р-ра NH_3 в метаноле, и отгоняют р-ритель под вакуумом при 50°. Получают каучукоподобный сополимер с $K_{\omega}\sim100$. Выход полимера 90%.

М. Альбам

38108 П. **Способ получения полимеров. Ли** (Verfahren zur Herstellung von Polymerisationsprodukten. Lee Neville Douglas) [The Distillers Co. Ltd]. Пат. ФРГ 949310, 20.09.56

α-Хлоракрилонитрил или смесь мономеров, содержащую преимущественно α-хлоракрилонитрил, полимеризуют в водн. дисперсии в отсутствие мол. O_2, в присутствии перекисного инициатора и полифункционального диспергатора (напр., желатины, поливинилового спирта, полиакриловой или альгиновой к-т, агар-агара, карбоксиметилцеллюлозы, крахмала или сополимеров малеиновой к-ты и винилацетата или стирола) в кол-ве 0,1—3 вес.% (от водн. фазы) при 50—70°; водн. фаза имеет pH < 7, лучше 2—4. Полимеризацию можно проводить в присутствии окислительно-восстановительной системы и передатчиков цепи (CCl_4, CBr_4, трифенилметана, тиоуксусной к-ты), а также в присутствии соли, растворимой в водн. среде и оказывающей синергетич. действие на диспергатор (напр., пирофосфата или гипофосфита Na). Полученные полимеры или сополимеры применяют для получения пленок или волокна из р-ров. Напр., смесь (в ч.) 10,9 свежеперегнанного α-хлоракрилонитрила, 30 не содержащей O_2 дистил. воды, 0,1 $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,2 метабисульфита Na, 0,06 пищевой желатины, 0,072 $Na_4P_2O_7\cdot10H_2O$ и 0,1 CBr_4 нагревают в закрытом сосуде при взбалтывании 24 часа при 55°; pH водн. фазы в конце р-ции 2,3. Полимер отфильтровывают, промывают, сушат и получают 10 ч. тонкого, слегка окрашенного порошка.

М. Альбам

38109 П. **Гидролизованные сополимеры акрилонитрила и изобутилена. Бейнс, Гарбер** (Hydrolyzed acrylonitrile — isobutylene copolymers. Banes Fred W., Garber John D.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2749330, 5.06.56

Сополимер состоит из 62—85 вес.% акрилонитрила ф-лы $CH_2{=}C(Y)CN$ (Y — H, CH_3, Cl, этил) и 15—38 вес.% алифатич., циклич. или хлорзамещ. олефина с 2—8 атомами C, напр., изобутилена. Сополимер имеет приведенную вязкость 0,1—1 и омылен так, что содержит 5—80% теоретич. кол-ва COOH-групп. Сополимеры подобного состава легко формуются при нагревании и могут быть использованы для получения пленок и волокна.

А. Казакова

38110 П. **Получение виниловых сополимеров. Арвин** (Vinyl co-polymers and method. Arvin James A.) [The Sherwin-Williams Co.]. Канадск. пат. 524053, 17.04.56

Раствор модифицированной маслом смолы, содержащей ненасыщ. неокисленные радикалы к-т льняного масла, с йодным числом ~ 120, из которых не более 30% имеют сопряженные двойные связи, смешивают с 0,25—2% циклич. ненасыщ. кетона, содержащего по крайней мере 1, но не более 2 хиноидных групп (напр., антрахинон, β-хлорантрахинон, ретенхинон, гексахлорфенол, нафтохинон, фенантрахинон, β-метилантрахинон, хлоранил), нагревают до 163—288° (или 205—232°) и при перемешивании медленно добавляют мономер, содержащий единственную полимеризуемую группу $—CH{=}CH_2$ (стирол), поддерживая постоянную т-ру до получения жидкого, гомог. сополимера.

Ю. Васильев

38111 П. **Смолы. Хау, Тернер** (Resinous compositions. Howe Brian R., Turner John H. W.) [The Distillers Co. Ltd]. Канадск. пат. 523942, 17.04.56

Эпоксидные смолы получают при взаимодействии стирола и нерастворимой в масле новолачной смолы, полученной конденсацией фенола, крезола, ксиленола или их смесей с CH_2O с последующей этерификацией продукта р-ции галоидоэпоксиалканом (эпихлор- или бромгидрином); на 1 вес. ч. новолака берут 0,5—2 ч. стирола.

Ю. Васильев

38112 П. **Способ получения эпоксидных соединений. Кёлер, Пич** (Verfahren zur Herstellung von Epoxydverbindungen. Köhler Rudolf, Pietsch Helmut) [Henkel & Cie. G. m. b. H.] Пат. ФРГ 944995, 28.06.56

Способ получения эпоксидных соединений из металлич. (щел.) солей карбоновых к-т и эпоксигалогенидов отличается тем, что пастообразную смесь исходных компонентов приблизительно в стехиометрич. соотношениях нагревают при перемешивании с обратным холодильником или под давлением, при желании с катализатором (четвертичные аммонийные соли), причем для достижения нужной консистенции применяют разбавитель, предпочтительно избыток эпоксигалогенида. Напр., 4,2 *кг* (20 молей) фталата Na, 30 *г* хлористого додецилбензилдиэтиламмония и 4,6 *кг* (50 молей) эпихлоргидрина (I) замешивают до образования густой каши и нагревают до 140—150°, не прекращая перемешивания. Через 3 и 6 час. добавляют по 200 *мл* I; конверсия достигает 64%, а еще через 4 часа — 95%. NaCl отфильтровывают и промывают I, от фильтрата отгоняют I и получают 4,7 *кг* смолы, содержащей 4,1% эпоксигрупп. Аналогично идут р-ции

солей других алифатич. и ароматич. моно-, ди- и поликарбоновых к-т с I и другими эпоксигалогенидами. Получаемые в-ва применимы, как ценные полупродукты, пластификаторы и стабилизаторы виниловых смол, термореактивные пластики и клеи, а также для отделки тканей. В. Пахомов

38113 П. **Смеси глицидных полиэфиров и сополимеров бутадиена.** **Напс, Мика, Салливан** (Mixtures of glycidyl polyethers and butadiene copolymers. Naps Marguerite, Mika Thomas F., Sullivan Robert D.) [Shell Development Co.]. Канадск. пат. 524051, 17.04.56

Композиция состоит из смеси: а) 3—97% простого глицидного полиэфира многоатомного (двухатомного) фенола и 97—3% эластичного сополимера бутадиена и акрилонитрила, метакрилонитрила, стирола, метилакрилата или метилметакрилата, содержащего в большем кол-ве бутадиен. Полиэфир может быть изготовлен из 2,2-*бис*-(4-оксифенил) пропана и содержит 1—2 эпоксидных группы в молекуле. Ю. Васильев

38114 П. **Полиэфиры.** **Вендлинг, Сотиропулос** (Perfectionnements aux polyesters et produits nouveaux en résultant. Wendling René. Sotiropoulos Jean) [Co. Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1100141, 16.09.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 519 (франц.)]

Смеси активных виниловых, акриловых или аллиловых мономеров и полиэфиров, полученных конденсацией гликолей с α,β-олефиновыми двуосновными к-тами, стабилизируют введением тиокарбанилида, фенилгидразона, озазона или 8-оксихинолина. Ю. Васильев

38115 П. **Способ получения высокомолекулярных линейных полиэфиров.** **Хольтшмидт, Байер** (Verfahren zur Herstellung hochmolekularer linearer Polyester. Holtschmidt Hans, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 950240, 04.10.56

α-Оксидикарбоновые к-ты также в смеси с дикарбоновыми к-тами конденсируют в р-ре или расплаве с дифункциональными соединениями, напр. диолами, аминоспиртами или ω-оксикарбоновыми к-тами, при 90—150° (в этих условиях OH-группа в α-положении не этерифицируется) при необходимости в присутствии катализаторов этерификации. Полученные линейные полиэфиры способны при р-ции с изоцианатами образовывать пространственные структуры. Напр., смесь (в *г*) 177,3 1,6-гександиола, 161,2 янтарной к-ты, 20,12 винной к-ты и 3 *п*-толуолсульфокислоты конденсируют 3 часа при 90—130° и затем вакуумируют в вакууме водоструйного насоса. Через 12 час. заканчивают конденсацию в высоком вакууме и получают вязкий расплав, застывающий в твердую белую массу, растворимую в хлорированных углеводородах и диметилформамиде. Полимер имеет мол. в. 15 600 (вискозиметрич.) и легко реагирует с диизоцианатами с образованием сетчатого полимера. М. Альбам

38116 П. **Способ поликонденсации эфиров диолов и ароматических дикарбоновых кислот типа терефталевой кислоты.** **Зиггель, Клейне, Вацль** (Verfahren zur Polykondensation von Diolestern aromatischer Dicarbonsäuren, insbesondere von solchen der Terephthalsaüre. Siggel Erhard, Kleine Johannes, Watzl Josef) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 947517, 16.08.56

Поликонденсацию проводят в органич. р-рителях с т. кип. > 180°, содержащих два циклич. ядра (также частично или полностью гидрированных) и соединенных непосредственно или посредством группы —O—, —CO— или $-(CH_2)n-$ (n = 1—4). Ядра не содержат в качестве заместителей групп OH, NH_2, NO, CN или COOH, но могут содержать группы CH_3, CH_3O, C_2H_5, C_2H_5O, C_3H_7O. Конденсацию проводят в присутствии окислов, хлоридов, сульфатов, ацетатов, алкоголятов, а также солей высших алифатич. или ароматич. монокарбоновых к-т и элементов III и IV групп, или 2 подгруппы II группы периодической системы, в атмосфере инертного газа. Р-рители образуют с выделяющимися при р-ции диолами азеотроп, который отгоняют, р-ритель отделяют адсорбцией от диола и вновь возвращают в р-цию. Напр., смесь 100 *г* диэфира гликоля и терефталевой к-ты, 30 *мг* PbO и 500 *г* дифенилметана кипятят в атмосфере N_2, отгоняя азеотроп дифенилметана и гликоля в приемник, заполненный силикагелем; освобожденный от гликоля дифенилметан возвращают в р-цию. Процесс продолжают 12—14 час., реакционную смесь охлаждают, причем поликонденсат выпадает в виде геля, который после измельчения отфильтровывают и затем экстрагируют низкокипящим р-рителем (ацетоном, CCl_4, бзл.) для полного удаления высококипящего р-рителя. М. Альбам

38117 П. **Способ растворения и очистки полиэтилентерефталата.** **Клейне, Зиггель** (Verfahren zum Lösen und Reinigen von Polyäthylenterephthalat. Kleine Johannes, Siggel Erhard) [Vereinigte Glanzstoff — Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 950030, 04.10.56

Полиэтилентерефталат растворяют при повышенной т-ре (160—240°) и при охлаждении р-ра осаждают высокомолекулярную фракцию. В качестве р-рителей применяют органич. соединения с двумя циклами, соединенными непосредственно или через группы O, CO, $-(CH_2)n-$ (n = 1—4) и содержащими в качестве заместителей группы CH_3, CH_3O, C_2H_5, C_2H_5O C_3H_7, C_3H_7O. Циклы могут быть частично или полностью гидрированы. Напр., 25 *г* полиэтилентерефталата нагревают при 180—240° в дифениловом эфире; полное растворение наступает через 20 мин. При медленном охлаждении до ~20° полимер выделяется в виде геля и при добавлении бензола или ацетона выпадает в виде твердого порошка. В результате обработки т-ра плавления полимера повышается на 2°, за счет удаления низкомолекулярной фракции. М. Альбам

38118 П. **Полиэфиры из *п*, *п'*-сульфонилдибензойной кислоты и полиоксисоединений, содержащих не менее трех гидроксильных групп.** **Колдуэлл** (Polyesters from p,p'-sulfonyl dibenzoic acid condensed with a polyhydroxy compound containing at least 3 hydroxy groups. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2744078, 1.05.56

Для получения термореактивных полимеров используют диэфиры *п,п'*-сульфонилдибензойной к-ты (I) ф-лы $R'OOCC_6H_4SO_2C_6H_4COOR^4$ (R' и R^4 — β-оксиалкил, содержащий 2—4 атома C, оксиалкил, содержащий 3—12 атомов C, или алкил, содержащий 1—6 атомов C). Вторым компонентом р-ции является алифатич., по крайней мере, 3-атомный спирт или его производные, напр., глицерин, β-метиглицерин, сорбит, пентаэритрит, дипентаэритрит, 1,2,4-триоксибутан, 2-метил-2-оксиметил-1,3-пропандиол и низшие сложные эфиры этих спиртов, содержащие в ацильной группе 2—4 атома C. Реагирующие компоненты берут в эквивалентном кол-ве и проводят р-цию при 150—250° в инертной атмосфере в присутствии катализаторов — щел. или щел.-зем. металлов, их окисей, алкоголятов (имеющих 1—6 атомов C), карбонатов или боратов, а также в присутствии Pb_3O_4. Кол-во катализатора составляет 0,005—0,2% от веса кислотного компонента. В реакционной смеси до 90 мол.% диэфира I может быть заменено другой ароматич. дикарбоновой к-той бензольного ряда, алифатич. насыщ. или ненасыщ. дикарбоновой к-той, их ангидридами или сложными эфирами; до 90 мол.% трехатомного спирта может быть заменено соединениями ф-л $R^5O(CH_2)pOR^6$ или $R^5O(R^7O)_q$

R^7OR^6, где p — целое число от 2 до 12, R^5 и R^6 — H или ацил, содержащий 2—4 атома C, R^7 — алкилен, содержащий 2—4 атома C, и q — целое число от 1 до 10. Так напр., модифицирующими в-вами могут быть фталевой ангидрид (II) и диэтиленгликоль (III), малеиновый ангидрид и III, малеиновый ангидрид, жирные к-ты льяного масла и III или II и этиленгликоль. Напр., 1 моль дибутилового эфира I, 1 моль III, 0,33 моля глицерина и 1 *г* Pb_3O_4 нагревают при 180—200°, отгоняя бутанол. По окончании отгонки вводят 0,5 моля II и нагревают еще 30—50 мин., получают вязкую смолу, растворимую в спирте, ацетоне, бутилацетате и дихлорэтане. А. Казакова

38119 П. Линейные полиэфиры из *п,п'*-сульфонилдибензойной кислоты, линейных алифатических дикарбоновых кислот и гликоля. **Колдуэлл** (Linear polyesters from p,p'-sulfonyl dibenzoic acid plus aliphatic dibasic straight chain acids condensed with a glycol. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2744088, 1.05.56

Способ получения полиэфиров по пат. США 2744078 (см. пред. реф.) состоит в том, что в качестве реагирующих в-в используют смесь 1 моля эфира ф-лы $R'OOCC_6H_4SO_2C_6H_4COOR^4$ (R' и R^4 — β-оксиалкил, содержащий 2—4 атома C, ω-оксиалкил, содержащий 3—12 атомов C, или алкил, содержащий 1—6 атомов C), 1,5—15 молей эфира ф-лы $R^8OOC(CH_2)_tCOOR^9$ (t — целое число от 2 до 18, R^8 и R^9 — ω-оксиалкил с 2—12 атомами C или алкил с 1—6 атомами C) и по крайней мере эквивалентное кол-во производных диоксисоединений ф-л R^5ODOR^6 и $R^5O(R^7O)_qR^7OR^6$, где D — линейный алкилен, содержащий 2—10 атомов C, R^5 и R^6 — H или ацил с 2—4 атомами C и R^7 — алкилен с 2—4 атомами C; q — целое число от 1 до 10. Р-цию проводят в присутствии катализаторов вначале при 150—220°, а затем при 225—310° при остаточном давл. $<$ 15 *мм* рт. ст. Кол-во оксипроизводных может превышать эквивалентное и достигать в исходной смеси до 1,2—3 оксигруппы на 1 карбоксигруппу. В качестве исходных в-в используют (кроме диэфиров сульфонилдибензойной к-ты) диэфир азелаиновой к-ты и тетраметиленгликоль, пентаметиленгликоль или 2,2-диметилпропан-1,3-диол, диэфир янтарной к-ты и тетраили гексаметиленгликоль. Получаемые полимеры имеют т. размягч. 100—140° и обладают хорошими электроизоляционными свойствами. А. Казакова

38120 П. Линейные полиэфиры из *п,п'*-сульфонилдибензойной кислоты и пентаметиленгликоля или высших гликолей. **Колдуэлл** (Linear highly polymeric polyesters from p,p'-sulfonyl dibenzoic acid and pentamethylene or higher glycols. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2744089, 01.05.56

Способ получения полиэфиров по пат. США 2744088 (см. пред. реф.) отличается тем, что в качестве исходных в-в используют эфиры ф-лы $R'OOCC_6H_4SO_2C_6H_4COOR^4$ и оксипроизводные ф-лы $R^5O(CH_2)_pOR^6$, где p — целое число от 5 до 12, а R', R^4, R^5 и R^6 имеют значения, указанные в пат. США 2744088. В качестве оксипроизводных используют 1,5-пентаметилен-, 1,6-гексаметилен-, 1,8-октаметилен-, 1,9-нонаметилен- и 1,10-декаметиленгликоль. Патентуются также смешанные полимеры, содержащие в элементарных звеньях небольшое кол-во остатков этиленгликоля, три- или тетраметиленгликоля. Получаемые полимеры имеют т. пл. 180—280° и способны образовывать волокна.

А. Казакова

38121 П. Линейные полиэфиры из *п,п'*-сульфонилдибензойной кислоты, угольной или щавелевой кислоты и гликоля. **Колдуэлл** (Linear polyesters from p,p'-sulfonyl dibenzoic acid plus carbonic or oxalic acid condensed with a glycol. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2744090, 1.05.56

Способ получения полиэфиров по пат. США 2744088 (РЖХим, 1958, 38119) отличается тем, что для их получения используют смесь ~10 молей диэфира ф-лы $R'OOCC_6H_4SO_2C_6H_4COOR^4$, 1—50 молей диэфира ф-лы $R^8R^9CO_3$ и $R^8OOC—COOR^9$ и эквивалентное кол-во производных двуатомных спиртов ф-л $R^5O(CH_2)_pOR^6$ и $R^5O(R^7O)_qR^7OR^6$. В ф-лах R^1, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 и q имеют значения, указанные в пат. США 2744088, а $p = 2—12$. В качестве исходных в-в указаны (кроме диэфиров сульфонилдибензойной к-ты) этилкарбонат или этилоксалат и пентаметиленгликоль (I) или гексаметиленгликоль, а также смесь диэтиленгликоля и этиленгликоля. Напр., 118 *г* этилкарбоната, 212 *г* I и 0,2 *г* $Na_2Ti(OC_2H_5)_6$ нагревают при 100—120°, постепенно повышая т-ру до 170° по мере отгонки этанола. Затем к продукту р-ции добавляют 710 *г* дибутилового эфира *п,п'*-сульфонилдибензойной к-ты и 300 *г* I и нагревают в токе N_2 при 200—210°. Через 2 часа выделение бутанола заканчивается и т-ру повышают до 260—265°, выдерживают 30 мин., затем снижают давление до 1 *мм* рт. ст. и нагревают при этой т-ре еще 2 часа. Получают светлую смолу с т. пл. 190°, которую можно использовать для литья под давлением и изготовления волокна. А. Казакова

38122 П. Линейные полиэфиры из *п,п'*-сульфонилдибензойной кислоты, линейных алифатических дикарбоновых кислот и гликоля. **Колдуэлл** (Linear polyesters from p,p'-sulfonyl dibenzoic acid plus aliphatic dibasic straight chain acids condensed with a glycol. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.] Пат. США 2744091, 1.05.56

Способ получения полиэфиров по пат. США 2744088 (РЖХим, 1958, 38119) отличается тем, что для конденсации используют смесь, содержащую ~10 молей эфира ф-лы $R'OOCC_6H_4SO_2C_6H_4COOR^4$, 1—7 молей алифатич. диэфира ф-лы $R^8OOC(CH_2)_tCOOR^9$ и эквивалентное кол-во диоксипроизводных ф-л $R^5O(CH_2)_pOR^6$ и $R^5O(R^7O)_qR^7OR^6$, где R', R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 и q имеют значения, указанные в пат. США 2744088, а $p = 2—12$. В качестве исходных в-в указаны (кроме диэфиров сульфонилдибензойной к-ты) диэтиловый эфир янтарной к-ты и тетра- или пентаметиленгликоль, диметилсебацинат и этиленгликоль или гексаметиленгликоль, диметиладипинат и гексаметиленгликоль. Получаемые полимеры имеют т. размягч. 180—200°. А. Казакова

38123 П. Линейные полиэфиры из *п,п'*-сульфонилдибензойной кислоты, алифатических дикарбоновых кислот с разветвленной цепью и гликолей. **Колдуэлл** (Linear polyesters from p,p'-sulfonyl dibenzoic acid plus aliphatic dibasic branched-chain acids condensed with a glycol. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2744092, 1.05.56

Способ получения полиэфиров по пат. США 2744088 (РЖХим, 1958, 38119) отличается тем, что в качестве реагирующих в-в используют ~10 молей эфира ф-лы $R'OOCC_6H_4SO_2C_6H_4COOR^4$, 1—30 молей эфира ф-лы $R^8OOCR^{10}COOR^9$ (или соответствующую к-ту) и эквивалентное кол-во диоксипроизводных ф-л $R^5O(CH_2)_pOR^6$ и $R^5O(R^7O)_qR^7OR^6$, где R', R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 и q имеют значения, указанные в пат. США 2744088, $p = 2—12$ и R^{10} — 2-валентный радикал — этилиден или разветвленный алкилен с 3—12 атомами C. В качестве исходных в-в указаны диметиловый эфир α,α-диметилглутаровой к-ты и этилен- или тетраметиленгликоль, диэтиловый эфир диметилмалоновой к-ты и пентаметиленгликоль или смесь этилен- и диэтиленгликоля, а также диэтиловый эфир γ-этилглутаровой к-ты и пентаметиленгликоль. Получаемые полимеры имеют т. размягч. $>$ 180° и обладают лучшей текучестью, чем описанные ранее. А. Казакова

38124 П. Линейные полиэфиры из *n,n'*-сульфонилдибензойной кислоты, алифатических эфирокислот и гликолей. Колдуэлл (Linear polyesters from p,p'-sulfonyl dibenzoic acid plus aliphatic dibasic ether acids condensed with a glycol. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.].: Пат. США 2744093, 1.05.56

Способ получения полиэфиров по пат. США 2744088 (РЖХим, 1958, 38119) отличается тем, что в качестве реагирующих в-в используют смесь ~10 молей эфира ф-лы $R'OOCC_6H_4SO_2C_6H_4COOR^4$, 1—30 молей эфира ф-лы $R^8OOC(CH_2)_s\,O(CH_2)_tCOOR^9$ (или соответствующую к-ту) и эквивалентное кол-во диоксипроизводных ф-л $R^5O(CH_2)_pOR^6$ и $R^5O(R^7O)_qR^7OR^6$, где R', R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9 и *q* имеют значения, указанные в пат. США 2744088, *p* = 2—12, *s* = 1—4 и *t* (в отличие от пат. 2744088) = 1—4. В качестве исходных в-в используют ди-δ-оксибутиловый эфир дигликолевой к-ты и тетраметиленгликоль, диэтиловый эфир дигликолевой к-ты и пентаметиленгликоль или гексаметиленгликоль, диэтиловый эфир, γ-оксидимасляной к-ты и этиленгликоль, а также дибутиловый эфир γ-карбоксиметоксимасляной к-ты и октаметиленгликоль.

А. Казакова

38125 П. Линейные полиэфиры из *n,n'*-сульфонилдибензойной кислоты, ароматической кислоты и гликоля. Колдуэлл (Linear polyesters from p,p'-sulfonyl dibenzoic acid plus an aromatic acid condensed with a glycol. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2744094, 1.05.56

Способ получения полиэфиров по пат. США 2744088 (РЖХим, 1958, 38119) отличается тем, что в качестве реагирующих в-в используют смесь ~10 молей эфира ф-лы $R'OOCC_6H_4SO_2C_6H_4COOR^4$, 2—24 моля диэфира ф-лы $R^{10}C_6H_3(COOR^8)(COOR^9)$ (или соответствующей к-ты) и эквивалентное кол-во диоксипроизводных ф-л $R^5O(CH_2)_pOR^6$ и $R^5O(R^7O)_q\,R^7OR^6$. В ф-лах R^1, R^4, R^5, R^6, R^7 и *q* имеют значения, указанные в пат. 2744088, *p* = 2—12 и R^{10} — H, алкил с 1—6 атомами C, арил бензольного ряда с 6—9 атомами C или атом Cl. В числе исходных в-в указаны: диметилфталат и тетраметиленгликоль.

А. Казакова

38126 П. Линейные полиэфиры из *n,n'*-сульфонилдибензойной кислоты и простых алифатических эфиров гликоля. Колдуэлл (Linear polyesters from p,p'-sulfonyl dibenzoic acid condensed with an aliphatic ether glycol. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2744095, 1.05.56

Способ получения полиэфиров по пат. США 2744088 (РЖХим, 1958, 38119) отличается тем, что в качестве исходных в-в используют диэфир ф-лы $R'OOCC_6H_4SO_2$-$C_6H_4COOR^4$ и по крайней мере эквивалентное кол-во смеси, содержащей 30—100 мол.% эфира гликоля ф-лы $R^5O(R^7O)_qR^7OR^6$ и 0—70 мол.% гликоля ф-лы R^5O-$(CH_2)_pOR^6$. В ф-лах R', R^4, R^5, R^6, R^7 и *q* имеют значения, указанные в пат. 2744088, и *p* = 2—12. В качестве исходных в-в указаны диэтиленгликоль, *бис*-(4-оксибутиловый)-эфир, смесь диэтиленгликоля и гликоля, тетра- или пентаметиленгликоля. Получаемые полимеры имеют т. пл. ⩾160°.

А. Казакова

38127 П. Полиэфиры пространственного строения из *n,n'*-сульфонилдибензойной кислоты, ненасыщенной алифатической дикарбоновой кислоты и гликоля. Колдуэлл (Cross-linked polyesters from p,p'-sulfonyl dibenzoic acid and an unsaturated aliphatic dibasic acid condensed with a glycol. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2744096, 01.05.56

Полиэфиры получают по пат. США 2744088 (РЖХим, 1958, 38119), применяя в качестве исходных в-в смесь, содержащую 10—90 мол.% диэфира ф-лы $R'OOCC_6H_4$-$SO_2C_6H_4COOR^4$, 90—10 мол.% малеиновой, фумаровой или итаконовой к-ты или их производных (ангидридов или эфиров) и эквивалентное кол-во оксипроизводных ф-л $R^5O(CH_2)_pOR^6$ и $R^5O(R^7O)_qR^7OR^6$. В ф-лах R', R^4, R^5, R^6, R^7 и *q* имеют значения, указанные в пат. 2744088, и *p* = 2—12. В качестве исходных в-в указаны малеиновый ангидрид и этиленгликоль, диэтиленгликоль, тетра- и гексаметиленгликоль или фумаровая к-та и диэтиленгликоль. Поликонденсацию проводят при 150—250°. Превращение полиэфира в неплавкое нерастворимое состояние осуществляют нагреванием полимера в атмосфере, содержащей кислород.

А. Казакова

38128 П. Полиэфиры из β-оксиалкильных эфиров сульфонилдибензойной кислоты и диоксипроизводных. Колдуэлл (Polyesters from β-hydroxyalkyl diesters of sulfonyl dibenzoic acid condensed with a dihydroxy compound. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2744097, 01.05.56

Полиэфиры получают по пат. США 2744088 (РЖХим, 1958, 38119), используя в качестве исходных в-в диэфир ф-лы $R^1CH(OH)\;CH_2OOCC_6H_4SO_2C_6H_4COOCH_2CH$-$(OH)R^4$, где R^1 и R^4 — H или CH_3, и диоксипроизводное ф-лы $R^5O(R^7O)_qR^7OR^6$ и $R^6O(CH_2)_pOR^6$. В ф-лах R^5, R^6, R^7 и *q* имеют значения, указанные в пат. 2744088, и *p* = 5—12. В качестве исходных в-в указаны β-оксиэтиловый эфир *n,n'*-сульфонилдибензойной к-ты и гликоль, диэтилен-, тетра-, гекса-, окта- или декаметиленгликоль.

А. Казакова

38129 П. Способ получения высокопрочной и водостойкой прессовочной массы. Черный, Хемпель (Verfahren zur Herstellung einer hochfesten und wasserbeständigen Preßmasse. Cserny Ludwig, Hempel Helmut) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 950324, 4.10.56

Доп. к пат. ФРГ 923624 (РЖХим, 1957, 42840).

Высокопрочную и водостойкую прессовочную массу получают из термореактивной конденсационной смолы и наполнителя по пат. ФРГ 923624, причем в качестве наполнителя применяют древесное волокно, из которого в результате обработки щелочью удалены лишь ~5% инкрустирующих в-в. Напр., 500 *г* древесных опилок нагревают с 25 *г* $Ca(OH)_2$ в 5000 *г* воды в автоклаве при 2 *ати* в течение 1 часа. Полученную волокнистую массу отсасывают, сушат и получают 475 *г* волокнистого материала, из которого пропиткой щел. р-ром фенолформальдегидной смолы или вальцеванием с твердой смолой получают прессовочную массу.

М. Альбам

38130 П. Получение изделий с высокой ударной вязкостью. Бейкер (Production of articles of high impact strength. Baker Theodore C.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канадск. пат. 512664, 10.05.55

Прессматериал содержит волокнистый целлюлозный наполнитель и связующее — термореактивную фенолальдегидную, ненасыщ. полиэфирную или аминную смолу, полученную из CH_2O, и соединения, имеющего несколько NH_2-групп, связанных с атомами C, которые в свою очередь соединены двойной связью с атомами элемента с ат. в 14—16. Кол-во CH_2O составляет 0,5—2 моля на каждую NH_2-группу. Целлюлозные волокна обработаны с поверхности октадецилоксиметилпиридинийхлоридом в кол-ве 2—10% от веса волокон. Весовое соотношение связующего и наполнителя составляет от 1 : 1 до 19 : 1. Прессматериал обладает повышенной прочностью на удар.

С. Басс

38131 П. Способ приготовления прессматериалов из анилинформальдегидных смол. Хабу, Сайто, Куруи. Японск. пат. 4439, 19.07.54

Для приготовления пресс-материалов из анилинформальдегидных смол (I) смешивают в шаровой мельнице 100 вес. ч. порошкообразной I (из 1 моля анилина и 1,2 моля формальдегида), 1—5 вес. ч. наф-

талина и 1—5 вес. ч. кремнийорганич. смолы (в виде р-ра в бензоле или толуоле). Материал формуют при 170—180° и давл. 150—200 *кГ/см²*. Получают прозрачные и полупрозрачные изделия желтого цвета. Материал имеет уд. в. 1,25—1,26, твердость по Бринеллю 40, предел прочности при растяжении 10—12 *кГ/мм²*, уд. объемн. сопротивление 10^{16} *ом·см* при 20°, диэлектрич. проницаемость 3,6 при 6 *Мгц*, тангенс угла диэлектрич. потерь 0,0052, электрич. прочность 25,5 *кв/мм*. Кроме нафталина, для получения пресс-материала можно применять аценафтен, антрацен, фенантрен и другие циклич. ароматич. углеводороды. В. Иоффе

38132 П. Способ получения соединений из 6-капролактама и гексаметилендиамина. Стаматов (Process for preparing compositions from 6-caprolactam and hexamethylene diamine. Stamatoff Gelu Stoeff) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2756257, 24.07.56

Патентуется способ получения аддукта ε-капролактама и гексаметилендиамина путем нагревания этих соединений до 200—300° в присутствии фосфорной к-ты или без нее. Аддукт может быть использован для приготовления разнообразных полиамидов с дикарбоновыми к-тами (а также их эфирами, хлорангидридами и т. п.), особенно со щавелевой к-той, являющейся одной из самых дешевых в ряду дикарбоновых к-т. Пример. 194,4 *г* гексаметилендиамина, 190,0 *г* ε-капролактама и 0,385 *г* фосфорной к-ты загружают в стеклянный сосуд емк. 500 *см³*, который помещают в автоклав, наполняемый N_2. Смесь нагревают в закрытом автоклаве при постепенном повышении т-ры до 180° в течение 45 мин. Затем в течение 45 мин. продолжают нагревание при 180° и в течение 2,75 час. при 180—280°, при максим. давл. 3,515 *кГ/см²*. После охлаждения до ∼ 20° смесь представляет собой белое воскообразное в-во, отвечающее ф-ле $NH_2(CH_2)_5CONH(CH_2)_6NH_2$ (по титрованию спирт. р-ра этого в-ва 0,1006 н. HCl). Если к 16,745 *г* аддукта прибавить 18,911 *г* дибутилоксалата и 15,0 *см³* толуола, перемешать и нагреть в токе N_2 до 200—250° в течение 2 час., то получается сополимер с т. размягч. 225°. Приведены свойства различных полиоксамидов, полученных аналогичным путем. А. Волохина

38133 П. Полиамиды, содержащие значительное количество металлического наполнителя. Брунер, Уайн (Polyamide compositions containing a high percentage of metal filler. Bruner Walter M., Wayne Peter J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2748099, 29.05.56

Линейный полиамид, имеющий ⩾2 атомов С в углеводородной цепи, связывающей амидные группы, диспергируют в смеси CH_3OH и $CaCl_2$, вводят тонкодисперсный (⩽325 меш) металлич. наполнитель (Cu или Pb), тщательно перемешивают, отделяют твердую фазу, промывают водой, высушивают и формуют при 275—280°. Весовое соотношение наполнителя к полимеру находится в пределах от 3 : 1 до 20 : 1. Напр., композиция содержит 90—94% порошка Cu (250—500 меш) и 6—10% полиамида. Материал применяют для произ-ва реостатной проволоки, деталей хим. аппаратуры с высокой теплопроводностью и экранов, защищающих от проникающей радиации. А. Казакова

38134 П. Способ получения аммонийной соли полимерной метафосфорной кислоты, дающей вязкие водные растворы (Verfahren zur Herstellung eines in Wasser viskose Lösungen ergebenden Ammoniumsalzes einer hochpolymeren Metaphosphorsäure) [Joh. A. Benekiser G. m. b. H. Chemische Fabrik]. Швейц. пат. 303516, 1.02.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 39, 9168 (нем.)]

Через метафосфорную к-ту пропускают газообразный сухой NH_3 до образования высоковязкого расплава. М. Альбам

38135 П. Негорючая пластмасса из нитроцеллюлозы. Мацубара. Вакабаяси [Сайсэй сёно кабусики кайся]. Японск. пат. 3838, 6.06.55

В качестве огнестойкого пластификатора для пластмасс из нитроцеллюлозы используют камфорсульфокислоту, ее Na-, K-, Ca- или NH_4- соли, сульфонилхлорид или сульфониламид. Напр., пластмасса из 75% нитроцеллюлозы и 25% камфорсульфокислоты бесцветна и прозрачна, имеет физ.-мех. свойства обычного целлулоида, воспламеняется в огне, но гаснет при удалении пламени. А. Фрадкин

38136 П. Способ получения галогенсодержащих виниловых полимеров, стабилизированных к действию света и тепла. Хендрикс, Кебрич (Verfahren zur Herstellung von gegen Licht- und Hitzewirkung stabilisierten halogenhaltigen Vinylpolymerisaten. Hendricks John George, Kebrich Leonard Martin) [National Lead Co.]. Пат. ФРГ 950326, 4.10.56

В качестве стабилизаторов применяют основные соли Cd и карбоновых к-т общей ф-лы $CdO \cdot Cd(C_nH_{2n+1} \cdot COO)_2$, где $n = 5$—13, в кол-ве 0,1—15% от веса смолы, напр., одноосновные каприлат или ундециленат Cd. Наряду со стабилизатором в смолы можно вводить обычные пластификаторы, красители или модификаторы. Напр., к 100 вес. ч. сополимера винилхлорида и винилацетата (95 : 5), содержащего 50 вес. ч. диоктилфталата, прибавляют 5 вес. ч. каприлата или ундецилената Cd. М. Альбам

38137 П. Изготовление электропроводящих слоистых материалов (Conductive resinous laminates and production thereof) [St. Regis Paper Co.]. Англ. пат. 706101, 24.03.54

Для изготовления слоистых пластиков из термореактивной смолы с электропроводящей поверхностью на одну или обе поверхности листа наносят слой диспергированного в смоле электропроводящего материала — сажи, меди, графита, алюминия. Остальные слои пластика должны содержать небольшое кол-во смолы и обладать пористостью для облегчения удаления газов. Отдельные слои могут состоять из крафт-бумаги, пропитанной, напр., трикрезолфенолформальдегидной смолой, содержащей стеариновую к-ту и растворенной в изопропиловом спирте. Л. Михеева

38138 П. Способ производства деталей, усиленных стекловолокном. Элдред (Method of making reinforced glass fiber articles. Eldred Dewitt) [The General Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2749266, 5.06.56

Способ произ-ва изделий из усиленных пластиков (предпочтительно стеклопластиков) с ребрами жесткости, составляющими единое целое с деталью, отличается тем, что для получения ребер пряжу или нить (предпочтительно стеклянную) пропитывают смолой и наматывают при значительном натяжении на барабан до образования ленты, из которой нарезают заготовки ребер, укладываемые затем в неотвержденном состоянии в пазы пуансона или на внутреннюю сторону матрицы поверх ткани, предварительно пропитанной смолой или пропитываемой непосредственно в форме и формующейся вместе с изделием.

Л. Петрова

38139 П. Материал для декоративной отделки. Маттес (Dry strip transfer. Matthes Carl F.) [The Meyercord Co.]. Пат. США 2.746.893, 22.05.56

На бумажную подложку наносят слой декстринового клея и поверх клея — тонкую (∼0,005 *мм*) пленку ацетата целлюлозы (I) с малым содержанием пластификатора. Далее на пленку наносят рисунок и покрывают клеящим слоем, который приобретает липкость при нагревании или смачивании р-рителем. Напр., пленку I наносят из р-ра, содержащего (в %) 16,7 I,

5,5 пластификатора, 2,8 сульфамидформальдегидной смолы и 75 р-рителя. С. Басс

38140 П. **Материал для переплетных работ, состоящий из поливинилхлорида и эфира касторового масла и малеиновой кислоты.** Ван-Эттен (Bookbinding material comprising a vinyl chloride polymer and castor oil maleate. Van Etten Howard A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2733223, 31.01.56

Материал, прочно удерживающий типографскую краску, состоит из текстильной основы, покрытой с одной стороны композицией из смеси эфира касторового масла и малеиновой к-ты, пигмента и виниловой смолы — гомополимера винилхлорида (I), сополимера I (88%) и винилиденхлорида (12%) или сополимера I (85%) и винилацетата (15%) и летучего р-рителя. Содержание I должно быть $\geqslant 80\%$ от веса сополимеров, а весовое соотношение смолы и эфира составляет от 40:60 до 80:20. Хлопчатобумажную ткань весом ~ 150 *г* на 1 *м* при ширине 108 *см* покрывают с одной стороны двумя слоями композиции состава (в вес. ч.): сополимер 85% I и 15% винилацетата 8,55, сополимер 95% I и 5% винилиденхлорида 8,55, эфир 9,28, TiO_2 22,14, метилэтилкетон 51,48. Композицию наносят на ткань в кол-ве 67,5 *г* сухого в-ва на 1 *м²*. Для испарения р-рителя после каждого нанесения пропускают ткань через нагретую камеру и для приглаживания поверхности прокатывают на каландрах. Ю. Васильев

38141 П. **Способ и аппарат для производства пленок и печатания по ним.** Тулмин (Method and apparatus for forming plastic film and printing it. Toulmin Harry A., Jr) [The Commonwealth Engng Co.]. Пат. США 2736056, 28.02.56 (англ.)

Аппарат состоит из обогреваемого наружным змеевиком резервуара для полимера с конич. днищем и щелевой фильерой, через которую полимер выдавливают воздухом, нагнетаемым через отверстие в крышке резервуара. Форсунка, расположенная под резервуаром, имеет щель, по длине соответствующую ширине пленки; сжатый холодный воздух, выходя из форсунки, отклоняет пленку под прямым углом, и она проходит над рядом горизонтальных трубок, снабженных отверстиями для выхода подаваемого в трубки воздуха под определенным углом. В результате пленка поддерживается воздухом и, не касаясь трубок, движется дальше, проходя сначала под бачком со специально перфорированным дном, через которое пленка покрывается содержащимся в бачке фотореактивом, а потом под ИК-лампами, лучи которых закрепляют реактив на пленке и высушивают ее. Далее пленка захватывается направляющими роликами. Аппарат позволяет получать пленки любой толщины с любым цветным изображением. Приведена схема установки. Я. Кантор

38142 П. **Способ склейки и пропитки слоистых изделий.** Шмиц-Хиллебрехт, Технау (Verfahren zur Verleimung und Imprägnierung von schichtförmigen Werkstoffen. Schmitz-Hillebrecht Ernst, Technau Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 928250, 26.05.55

К инсектицидам и фунгицидам, содержащимся в клеях, добавляют органич. амины, напр. алифатич., циклоалифатич. и ароматич., первичные, вторичные, но лучше третичные моно- и полиамины, в кол-ве 0,5—5%, которые способствуют более глубокому проникновению защитных в-в в склеиваемые горячим прессованием изделия из дерева. 100 *г* воды смешивают с 160 *г* жидкой смолы из мочевины и формальдегида и 1,8 *г* эмульгатора (Na-соли диизобутилнафталинсульфокислоты), к смеси добавляют 0,16 *г* гексагидро-N-диэтиланилина и 90 *г* маслянистого защитного в-ва, состоящего из 20% хлорированного дифенила (60% Cl), 76% хлорированных алифатич. нефтяных углеводородов (со средней длиной цепи из 12 атомов C и содержанием Cl ~ 16%), 3,5% пентахлорфенола и 0,5% диэтилового эфира *n*-нитрофенилтиофосфорной к-ты. Получают устойчивую в течение многих дней при 20° эмульсию, к которой перед склейкой прибавляют 26 *г* отвердителя — р-ра, состоящего из 45% мочевины, 8% NH_4Cl, 20% воды и 27% конц. водн. р-ра NH_3. Изготовляют трехслойную фанеру, смазывая шпон эмульсией из расчета 270 *г* на 1 *м²* поверхности листа и спрессовывая при 100° и давл. 15 *ати* в течение 10 мин. Фанера из бука, изготовленная данным способом, устойчива против *Calandra granaria*. Ю. Вендельштейн

38143 П. **Способ получения формованных изделий.** Хинцман, Зейберт, Шнелль (Verfahren zur Herstellung von Formkörpern. Hintzmann Karl, Seibert Heinrich, Schnell Hermann) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 949688, 27.09.56

В качестве связующих для порошкообразных материалов применяют воскообразные продукты р-ции окиси алкилена и многоатомных спиртов. Напр., 2 вес. ч. красителя и 28 ч. каолина смешивают при 40° с 70 вес. ч. воскообразного продукта, полученного в результате присоединения 1550 вес. ч. окиси этилена к 50 вес. ч. триметилолпропана. Из полученной массы формуют штифты карандашей. М. Альбам

38144 П. **Процесс изготовления поверхностного покрытия.** Филипп (Procédé de fabrication de revêtement de surface. Philippe Arthur) Франц. пат. 1112984, 21.03.56

Для соединения отдельных элементов листовых материалов, находящихся под различными углами друг к другу, место стыка окружают оболочкой, охватывающей края соединяемых листов и вводят внутрь оболочки отвердевающую при нагревании смолу. Нагревание осуществляют с помощью масла, циркулирующего в каналах формы. Соединяемые листы могут представлять собой материал из слоя пластика и ткани или фетра. Способ применяют для изготовления звуко-, тепло- и водонепроницаемых панелей для пола автомобиля. Б. Брейтман

38145 П. **Метод уплотнения пористых веществ, в частности форм из графита и угля, пропиткой жидкими затвердевающими синтетическими смолами.** Герман, Моц (Verfahren zum Abdichten der Poren poröser Stoffe, insbesondere von Graphit — oder Kohleformkörpern, durch Imprägnieren mit härtbaren flüssigen Kunststoffen. Hermann Albert, Mootz Ludwig) [Dynamit-A.-G. vormals Alfred Nobel & Co]. Пат. ФРГ 946981, 09.08.56

См. франц. пат. 1108963, РЖХим, 1958, 16276.

38146 П. **Способ получения пенопластов.** Вильямс, Байер, Бунге, Брунс (Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen. Wilms Hugo, Bayer Otto, Bunge Wilhelm, Bruns Ludwig) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 950325, 4.10.56

Пенопласт получают из ди- или триизоцианатов и полиоксисоединений, содержащих свободные OH- и (или) COOH-группы. В качестве полиоксисоединений применяют содержащие OH-группы продукты восстановления сополимеров CO и олефинов или их производные (напр., метилолпроизводные), также в смеси с другими OH-содержащими соединениями, напр. полиэфирами, полиэфирамидами, простыми полигликолевыми эфирами и гидрированными фенолформальдегидными смолами. К реакционной смеси можно добавлять ускорители, напр. третичные амины и (или) растворимые соли металлов. Полученные пенопласты отличаются устойчивостью против щелочей. Напр., 320 вес. ч. сополимера CO, этилена и пропилена, содер-

жащего 31% связанной CO, с мол. в. ~2000, гидрируют в этилацетате при 150° в присутствии 100 *г* скелетного Ni. После отгонки р-рителя получают мягкую смолу, содержащую 5,3% OH-групп, к которой при 45—50° сначала добавляют 3 *г* H_2O, а затем 120 вес. ч. толуилендиизоцианата; в результате р-ции смесь нагревается и вспенивается. Получают пенопласт с уд. в. 0,09 и равномерной структурой. М. Альбам

38147 П. Способ получения плоских изделий из термопластичных пенопластов (Verfahren zum Herstellen von Flächengebilden aus thermoplastischen Kunststoffkörpern mit geschlossenen Zellen) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 949081, 13.09.56

Для получения плоских изделий (пластин, пленок, лент) из термопластичных пенопластов, преимущественно из поливинилхлорида, не претерпевающих усадки в процессе хранения и эксплуатации, сначала получают пеноматериал со значительно более низким уд. весом (в ~2 раза), чем требуется для готового изделия, разрезают его на пластины (не толще 30 *мм*) и подвергают термообработке (для поливинилхлорида при 90—140°, лучше 100—110°) с целью усадки и увеличения уд. веса. Перед термообработкой происходит диффузия газа из ячеек материала; с этой целью последний нагревают при т-ре, при которой сохраняется ячеистая структура, также под вакуумом. Пенопласт непосредственно после его получения можно еще в теплом виде разрезать на пластины и тут же подвергнуть термообработке. Усадку производят до полного или почти полного устранения напряжений в материале. Процесс усадки может быть ускорен, если материал, до и после разрезания на листы, дополнительно вспенить с помощью легко диффундирующих газов и (или) паров. Можно использовать пеноматериалы, не содержащие пластификаторов, но содержащие легко летучие р-рители. Способ применяют, напр., при получении материала для подошв, заменителей кожи и изоляционных материалов. Напр., смесь (в *г*) 650 поливинилхлорида, 350 диоктилфталата, 150 метилэтилкетона, 20 стеарата Pb и, в случае необходимости, красителя, вспенивают обычным образом с помощью смеси 90% H_2 и 10% N_2 до получения материала с уд. в. 0,10—0,12. Последний разрезают на пластины толщиной 10 *мм* и хранят на воздухе при ~20° в течение ~24 час. При этом уходит р-ритель и большая часть H_2, пластины сморщиваются, но не меняют заметно своих размеров. Затем нагревают их до 100—125°, при этом они быстро садятся, и через 1—4 часа имеют (после охлаждения) уд. в. ~0,5 и гладкую поверхность. М. Альбам

38148 П. Способ измельчения синтетических смол. Есии, Иэгоро, Фудзии [Тоё коацу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4291, 15.07.54

Смесь (в *г*) 50 фенолсульфокислого натрия, 15 фенола, 2,5 едкого натра и 65 формальдегида (36,5%-ного) нагревают 3 часа при 100°. Получают гель, который полностью отвердевает в процессе сушки. При обработке продукта р-ции водой он разбухает и превращается в мелкие гранулы. После сушки при 90—100° в течение 15 час. получают 24,6% гранул размером 15 меш., 35,5% размером 15—30 меш., 37,1% размером 30—60 меш и 2,8% размером 60 меш и менее. В. Иоффе

38149 П. Клей для металлической фольги на основе водных дисперсий виниловых сополимеров. Брокман (Kaschiermittel für Metallfolien auf Grundlage einer wässerigen Dispersion von Vinylmischpolymerisaten. Broockmann Karl) [Aluminium — Walzwerke Singen G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 948805, 6.09.56

Для приклеивания бумаги, тканей и т. п. к металлич. (алюминиевой) фольге применяют водн. дисперсии виниловых сополимеров, к которым добавляют 0,3—2% продукта, полученного нагреванием алканоламина с эфирами алкилароматич. сульфокислот и алифатич. спиртов или с алкилароматич. сульфокислотами. В дисперсию можно также вводить крахмальный или казеиновый клей. Склейка отличается хорошей прочностью при изгибе на 180°. Напр., 100 вес. ч. 50%-ной водн. дисперсии сополимера винилхлорида (70%) и винилизобутилового эфира (30%) смешивают с 25 вес. ч. H_2O, и с продуктом взаимодействия 1,2 вес. ч. диэтаноламина и 0,6 вес. ч. сульфокислоты ф-лы $C_{16}H_{33}C_6H_4SO_3H$. Клей наносят на алюминиевую фольгу в холодном состоянии, накладывают бумажный лист и пропускают вокруг нагретого валика или через сушильную камеру. М. Альбам

38150 П. Способ склеивания пластмасс (Verfahren zum Verkleben von Kunststoffen) [Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken A.-G. (Gampel)]. Швейц. пат. 303673, 16.02.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 38, 9008 (нем.)].

Одну или обе из склеиваемых поверхностей пластмасс, состоящих хотя бы частично из полиметилметакрилата, перед склеиванием подвергают набуханию в р-ре CCl_3COOH в р-рителе, не растворяющем полиметилметакрилат. М. Альбам

38151 П. Электропроводное стекло. Хатояма [Когё гидзюцу интё]. Японск. пат. 8189, 11.12.54

Кремнийорганическую смолу нагревают в течение 40 час. на воздухе при 200° и в течение 1 часа при 700—1200° в вакууме или в атмосфере инертного газа; после охлаждения получают в-во приблизительного состава SiC_xO_2 (I), электропроводность которого возрастает с увеличением значения *x*. Увеличение содержания групп C_2H_5 и C_4H_9 в исходной смоле повышает электропроводность I; наибольшей электропроводностью обладает I, приготовленный из смол, содержащих фенильную группу. Далее I смешивают с обычным кварцевым песком и после сплавления получают стекло черного цвета, обладающее высокой электропроводностью. В. Зломанов

38152 П. Способ изготовления электроизоляционных материалов. Сирамацу [Нихон Дэнсин Дэнва Кося]. Японск. пат. 7443, 15.10.55

Электроизоляционные материалы, обладающие высокими диэлектрич. свойствами, приготовляют, добавляя 40 вес. ч. поливинилхлорида и 1,4 вес. ч. стабилизатора к смеси пента- или тетрахлордифенила (60 вес. ч.) и трихлорбензола (40 вес. ч.). После нагревания в течение 10 мин. при 170° композицию наносят на провод. Электроизоляционная пленка толщиной 0,5 *мм* на проводе имеет уд. объемное сопротивление $7{,}6 \cdot 10^{12}$ *ом. см.* В. Иоффе

См. также раздел *Химия высокомолекулярных в-в* **и рефераты:** Общие вопросы 38228, 38340; сырье 37118; методы анализа 35960. Полимеризац. смолы. 35240, 35995, 36430, 36612, 37292, 37604, 37677, 38234, 38236, 38339. Мочевиноформаль. смолы 35454, 37338, 37634, 38430. Полиамиды 38338, 38431. Кремнийорганич. полимеры 37178, 37359, 38171, 38407. Ионообменные смолы 35597, 35600, 35604, 37726, 37735, 38363. Сточные воды 36650. Техника безопасности 36746

ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

38153. Свойства и применение некоторых органических соединений титана. Андерсон (The properties and uses of some organic compounds of titanium. Anderson W. B.), Chem. in Canada, 1957, 9, № 9, 44—46 (англ.)

Алкоголят титана, который можно получать из $TiCl_4$, можно рассматривать как сложный эфир ортотитановой к-ты. Алкилтитанаты (I) представляют собой сравнительно высококипящие, почти бесцветные жидкости, физ. и хим. свойства которых в значительной степени зависят от природы алкильной группы (напр., т-ра кипения и вязкость увеличивается с увеличением мол. веса алкильной группы). Описаны хим. свойства I. Введение I в лаки и краски изменяет и улучшает свойства пленок, увеличивает скорость отверждения, адгезию, твердость, химстойкость и диэлектрич. свойства.

Б. Шемякин

38154. **Полимеры бутилтитаната в антикоррозионных покрытиях.** Антонелли (Il butiltitanato polimero nei rivestimenti termoresistenti ed anticorrosivi. Antonelli Biagio), Pitture e vernici, 1957, 13, № 6, 409—415 (итал.)

38155. **Свойства покрытий на основе силиконового лака и границы их возможных применений.** Рёйтер, Гюндель (Eigenschaften von Silikonlacken-strichen und Grenzen ihrer Anwendungsmöglichkeiten. Reuther H., Gündel C.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 6, 238—240 (нем.)

Обзор существующих силиконовых лаков, описаны их свойства, методы и катализаторы отверждения.

Г. Цейтлин

38156. **Стиролизованные масла и алкидные смолы.** Бётхер (Styrolisierte Öle und Alkydharze. I. Teil. Böttcher M.), Kunststoff — Rundschau, 1957, 4, № 7, 289—293 (нем.)

Обзор патентной и журнальной литературы. Библ. 47 назв.

Г. Цейтлин

38157. **Современные краски на основе сополимеров винилтолуола.** Ризе (Moderne Anstrichmittel auf Basis von Vinyltoluol — Copolymeren. Riese W. A.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 7, 529—532 (нем.)

Получаемые при сополимеризации масел с винилтолуолом (I) продукты имеют все хорошие свойства сополимеров со стиролом. Кроме того, I может реагировать с полувысыхающими маслами и давать продукты, растворимые в алифатич. углеводородах. Сополимеры характеризуются быстрым высыханием, хим. стойкостью, светлой окраской и светостойкостью. Подробно описано получение и применение сополимеров, влияние различных факторов на процесс синтеза.

Г. Цейтлин

38158. **Новые лаки.** Аллисон (Neue Lacke. Allison F.), Neue Zürcher Ztg, 1956, 3. Mai, № 121, Bl. 11 (нем.)

Лаки получают путем сополимеризации ненасыщ. полиэфиров (П) с мономерными виниловыми соединениями, чаще всего стиролом, в присутствии органич. перекисей для образования трехмерной сетчатой структуры (привитые полимеры). Полимеризация может происходить как при обычной, так и при повышенной т-ре. П получают взаимодействием ненасыщ. двухосновных к-т (малеиновой, фумаровой, итаконовой, цитраконовой, мезаконовой) с насыщ. двухатомными спиртами или насыщ. двухосновных к-т (фталевой, адипиновой) с ненасыщ. двухатомными спиртами. Наряду с катализаторами при произ-ве полиэфира вводится ускоритель, чаще всего нафтенат Co.

Г. Цейтлин

38159. **Краски и лаковые эмали на эпоксидных термоотверждаемых смолах.** Неде (Les peintures et les vernis-émail aux resines époxydes thermodurcissables. Nedey Georges), Peintures pigments, vernis, 1957, 33, № 10, 907—911 (франц.)

Приведены результаты изучения свойств красок и лаков на эпоксидных термоотверждаемых смолах, модифицированных фенольными смолами и аминопластами. Покрытия на их основе хорошо защищают металлич. поверхности от хим. коррозионного воздействия. Лаки и эмалевые краски на основе эпоксиднофенольных смол, получаемые без применения сильно летучих р-рителей, наносят способами распыления, окунания и реже — при помощи кисти. При покрытиях из нескольких слоев, грунтовочное и промежуточные покрытия следует сушить 10 мин. при 150°, последнее покрытие — в течение 10—20 мин. при 200°. Покрытия на основе эпоксидных смол, модифицированных аминопластами, по некоторым свойствам (напр., адгезии к металлу) превосходят эпоксиднофенольные. В некоторых случаях отверждение пленок, получаемых из 80—85% чистой эпоксидной смолы и 15—20% мочевино- или меламиноформальдегидной смолы можно проводить на холоду, при добавлении 0,8—1,0% от веса связующего кислотного катализатора типа *п*-толуолсульфокислоты или *м*-бензолдисульфокислоты. Для нанесения таких лаков и эмалей следует применять новый тип пистолета-распылителя, в котором происходит смешивание смол и катализатора в момент нанесения.

Б. Шемякин

38160. **Применение полиэфиров в качестве пленкообразующих в лаках.** Вандоне (I poliesteri: realizzazione di un rivestimento plastico con un prodotto verniciante. Vandone Germana Liotta), Pitture e vernici, 1956, 12, № 12, 821—830 (итал.)

Разобран химизм образования и рецептуры для получения полимеров и сополимеров на основе ненасыщ. полиэфиров (НП), дан обзор применения НП в лаках, приемов по устранению ингибирующего действия O_2 воздуха на полимеризацию НП, типичных свойств лаковых НП и применения НП в лаках по дереву.

Л. Песин

38161. **Новый защитный лак для алюминия.** Фейбиан (New protective lacquer for aluminum. Fabian Robert J.), Mater. and Methods, 1956, 44, № 3, 104—106 (англ.)

Выпускаемый в продажу прозрачный лак (Л) на основе ацетобутирата целлюлозы обладает высокой вязкостью и стойкостью в атмосферных условиях. Содержание твердых в-в в Л, равное обычно ~18% при напылении или нанесении его методом окунания, снижают за счет увеличения взятого разбавителя до ~13%. Испытания показали, что слой Л толщиной ~0,13 *мм* эффективно защищает Al от атмосферной коррозии. Длительность высыхания Л равна ~15 мин. Подготовка покрываемой поверхности предусматривает очистку от загрязнений в органич. р-рителе и обработку в р-ре, содержащем (в вес.%) 85%-ной фосфорной к-ты 3, воды 20, 95%-ного в-ва Tescol 32 и бутилового спирта 45. Л применяют для защиты от коррозии Al-кузовов грузовых автомобилей и прицепов, оконных рам, конструкций, лодок и деталей самолета. После 500 час. испытаний в брызгах соленой воды покрытие не разрушалось.

Е. Зарецкий

38162. **Свойства, технические условия, испытание и рекомендации для битумных покрытий. Часть I. Нанесение покрытия в горячем состоянии.** Фэр (Properties, specifications, tests and recommendations for coal tar coatings. Part 1 — Hot applied coatings. Fair W. F., Jr), Corrosion, 1956, 12, № 11, 63—71 (англ.)

Описываются свойства, область применения и требования, предъявляемые к выпускаемым в США сортам битумных эмалей (БЭ). Отмечается, что толщина применяемого слоя БЭ порядка 1,6—2,4 *мм.* Пластифицированные БЭ используют преимущественно для покрытия стальных водопроводных труб. Приводится зависимость между проницаемостью и вязкостью битумных материалов. По сравнению с асфальтовой эмалью БЭ обладает меньшей способностью абсорбировать воду.

Е. Зарецкий

38163. Глянцевые краски из эмульсионных связующих. Беккер (Gloss paints from emulsion vehicles. Becker J. C.), Paint Ind. Mag., 1957, 72, № 9, 11, 14, 42 (англ.)

Для получения коалесцентной, очень глянцевой стойкой пленки без отлипа, рекомендуется применять в латексных (эмульсионных) красках на основе поливинилацетата подходящие термореактивные или твердые смолы в достаточно большом кол-ве. Б. Шемякин

38164. Последние достижения в производстве пигментов в Японии. Мори (Mori Masutosi), Когё кагаку дзасси J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 5, 511—514 (японск.)

38165. Пигменты для красок. Часть I. Синие и фиолетовые пигменты. Часть II. Оранжевые и желтые пигменты. Часть III. Красные и зеленые пигменты. Уэрмалд (Pigment colors for paint. Part I. Blues and violets. II. Oranges and yellows. III. Reds and greens. Wormald George), Paint and Varnish Prod., 1957, 47, № 4, 39—44; № 5, 53—56; № 6, 43—48 (англ.)

Обзор свойств минер. и органич. пигментов. Библ. 30 назв. Б. Шемякин

38166. Молибден и краски. Шаррен (Molybdène et peinture. Charrin V.), Peintures pigments, vernis, 1957, 33, № 10, 916 (франц.)

Молибден применяется в виде его солей для красок в качестве пигмента, напр. молибдатного оранжевого — хромата свинца в смеси с молибдатом свинца — яркого, красновато-оранжевого цвета. Некоторые Мо-соли входят в состав красочных лаков и органич. пигментов, получаемых при осаждении красителей фосфорномолибденовой, фосфорновольфрамовой или смесью этих к-т, применяемых в эмалях. Mo входит в состав шпатлевок для железа и стали и образует на их поверхности коррозионностойкие пленки молибдата железа. Б. Шемякин

38167. Применение слюды в производстве красок. Женен (La poudre de mica et son emploi dans la fabrication des peintures. Genin Georges), Peintures, pigments, vernis, 1957, 33, № 7, 631—636 (франц.)

Слюда (I) для получения красок применяется в чешуйчатой форме. Введение I повышает теплостойкость и хим. стойкость покрытия, его адгезию во влажном состоянии, эластичные свойства пленок, устойчивость к атмосферным воздействиям, замедляет оседание пигментов. Приведены данные, характеризующие хим. состав I, и ее дисперсионная характеристика. I применяется в декоративных масляных покрытиях, в теплостойких и эмульсионных красках, в антикоррозионных покрытиях. Приводятся составы красок различного назначения. При введении I для стабилизации пигментной суспензии ее добавляют в кол-ве 11—22% от веса пигментов. Н. Аграненко

38168. Значение наполнителя в лакокрасочных продуктах. Сонстхейген (L'importanza dei riempitivi nei prodotti vernicianti. Risultati di ricerche recenti. Sonsthagen L. A.), Olii miner., grasi e saponi, colori e vernici, 1957, 34, № 7, 337—341 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Рассматривается влияние наполнителя на вязкость и стабильность красок при хранении, а также стабильность их по отношению к внешним воздействиям. Указаны способность некоторых видов талька предотвращать образование твердых осадков и свойство карбонатов повышать стойкость к внешним воздействиям. М. Санькова

38169. Поведение грунтовки на основе свинцового сурика и окиси железа в атмосферных условиях. Холстед (The behavior of red lead-iron oxide primers when exposed directly to weathering. Halstead Woodrow J.), Public Roads, 1957, 29, № 9, 213—215 (англ.)

Исследовано поведение грунтовочных составов (I), наносившихся на стальные панели, подвергавшиеся многолетней выдержке в атмосферных условиях. I на основе свинцового сурика (II) и льняного масла были недостаточно стойки против разрушения от атмосферного воздействия, однако давали хим. защиту против развития ржавчины до тех пор, пока на поверхности находился II (напр., за 3 года выдержки бо́льшая часть I исчезла, но на тех участках поверхности, где оставались небольшие кол-ва II, появления ржавчины не наблюдалось). Лучшие результаты показали I на основе II в смеси с окисью железа и кремнистым наполнителем и связующего из сырого льняного масла с глифталевыми алкидами, модифицированными сильно полимеризованным льняным маслом, или средне полимеризованным льняным и соевым маслами; в I вводили также необходимое кол-во разбавителей и сиккативов. Разработана спецификация I. Б. Шемякин

38170. Защита труб и сосудов лаками горячего отверждения. Хаук (Schutz von Rohren und Behältern durch Einbrennlackieren. Hauck K.-H.), Techn. Mitt., 1957, 50, № 7-8, 292—294 (нем.)

Общие сведения о выборе связующего, р-рителей, пигментов, их соотношения и способа нанесения покрытия на поверхность. Г. Цейтлин

38171. Полиорганосилоксаны и искусственные смолы. VI. Бринк (Siliconen en Kunsthars en. VI. Brink J. C. M. van den), Cement, 1956, 8, № 17-18, 437—438 (гол.; рез. англ., франц., нем.)

Кратко описаны декоративные краски для оштукатуренных и бетонных поверхностей строительных сооружений. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 32468. А. Жданов

38172. Однослойные многоцветные покрытия. Тримейн, Моррис (Single — coat multicolour finishes. Tremain A., Morris W.), Paint Technol., 1957, 21, № 234, 83—87 (англ.)

Многоцветные покрытия можно получать, применяя спец. лакокрасочные составы, представляющие собой водн. суспензию пигментированных красочных или лаковых частиц. Водн. фаза обычно не содержит других компонентов, красочная или лаковая фаза может состоять из одного или нескольких материалов — трех или четырех цветов. Напр., из суспензии, содержащей краски трех цветов — белого, синего и желтого, путем набрызгивания ее на поверхность, получают покрытие, состоящее как бы из цветных крапинок различной формы. Кратко описаны испытывавшиеся составы. Такие суспензии применимы в качестве декоративных отделок для стен, обоев, как для пористых, так и для влажных поверхностей, для бумажной и текстильной пром-сти. Для распыления можно применять обычные распылители, но лучшие результаты получаются при большом диаметре сопла. Б. Шемякин

38173. Процессы окисления и пленкообразования высыхающих масел. Кауфман (Oxydatie en filmvorming van drogende oliën. Kaufmann H. P.), Verfkroniek, 1957, 30, № 12, 317—326 (гол.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор. Библ. 55 назв.

38174. Получение олифы из хлопкового масла. Иванова А. А., Хуасюэ шицзе, 1956, № 2, 87, 88 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1955, 15308

38175. Пленкообразователи на основе виниловых эфиров жирных кислот. Коршак В. В., Шостаковский М. Ф., Иванова А. А., Гернштейн Н. А. Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 9, 1368—1374

Одним из наиболее эффективных способов получения пленкообразователей (I) на основе высших жирных к-т (II) (помимо использования их в глифтале-

вых лаках) оказался синтез из II виниловых эфиров (III) с последующей их полимеризацией и сополимеризацией. Разработан практич. метод получения I на основе II хлопкового масла путем их винилирования и сополимеризации получающихся при этом III с тунговым маслом (15%), с которым сополимеризация протекает при более низких т-рах, что предотвращает склонность III к гидролитич. расщеплению и позволяет получить продукт с низким содержанием свободных II. Показатели физ.-мех. и везерометрич. испытаний красочных пленок на сополимерах III с тунговым маслом не ниже соответствующих показателей на натуральной олифе. Продукт высыхает аналогично льняному маслу, но только после добавления сиккатива. Б. Шемякин

38176. **Полимерная природа загрязнений, содержащихся в деревянном (низший сорт оливкового) масле. Грасьян, Вьоке, Пилар-де-ла-Маса** (La naturaleza polimérica de las «impureras» del aceite de orujo de aceituna. Gracián J., Vioque E., Pilar de la Maza M. de), Grasas y aceites, 1957, 8, № 2, 67—72 (исп.; рез. нем., франц., англ.)

Исследованы нерастворимые в петр. эфире загрязнения предварительно отфильтрованного оливкового масла и указано, что они состоят из конденсированных жирных элементов, которые можно выделить энергичным гидролизом. См. РЖХим, 1958, 2688. Г. Цейтлин

38177. **Улучшение высыхаемости растительных масел при нагревании их с фурфуролом. Ригамонти, Спаккамела-Маркетти** (Amélioration de la siccativité des huiles végétales par chauffage avec furfurol. Rigamonti R., Spaccamela Marchetti E.), Peintures-pigments — vernis, 1957, 33, № 9, 801—804 (франц.)

При нагревании высыхающих и полувысыхающих масел с фурфуролом (I) при доступе воздуха наблюдается улучшение их способности к высыханию. При нагревании льняного, соевого и других масел с 30% I при 90—140° в течение 8 час. скорость высыхания обработанных масел увеличивалась вдвое. На основании исследования УФ-спектра продуктов и определения кол-ва действительно использованного I установлено, что улучшение высыхаемости масел происходит при изомеризации линолевой и линоленовой к-т с образованием к-т с двойными сопряженными связями. Определено, что I не связывается с маслами, так как весь I, за исключением 1—2%, осмоляющихся при нагревании, рекуперируется при отгонке. Б. Шемякин

38178. **Нанесение покрытий из синтетических материалов путем огневого распыления и в псевдоожиженном слое. Геммер** (Kunststoffüberzüge durch Flammspritzen und Wirbelsintern. Gemmer E.), Techn. Mitt., 1957, 50, № 7-8, 288—291 (нем.)

Способом огневого распыления и в псевдоожиженном слое наносят покрытие из полиэтиленов высокого и низкого давления, а также их смеси, полиамидов и полиакрилатов. Все названные полимеры можно добавкой пигментов окрашивать в любой цвет. Описаны устройства для распыления и различные приборы для создания псевдоожиженного слоя. Г. Цейтлин

38179. **Изменения в приготовлении лаков и красок, вызываемые применением способа горячего распыления без сжатого воздуха. Женен** (Les modifications à apporter à la préparation des peintures et des Vernis destinés à etre appliqués à chaud sans emploi d'air comprimé. Génin G.), Peintures pigments; vernis, 1957, 33, № 10, 912—915 (франц.)

Приведен обзор лакокрасочных составов, пригодных для горячего распыления (без применения сжатого воздуха) под давл. 20—40 *кг/см²* и т-ре 80—95°. Б. Шемякин

38180. **Усовершенствование производственной установки для нанесения распылением лакокрасочных покрытий с катализаторами. Фэрри** (Development of a production unit for spraying catalyst finishes. Fairrie J. N. E.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, 10, № 3, 68—73 (англ.)

Описываются различные типы лабор. аппаратов для распыления лака или краски совместно с отверждающим катализатором. На основании испытания лабор. моделей создана производственная установка, основными элементами которой являются пистолет для распыления, резервуары и поршневые насосы для лака (или краски) и катализатора. Жидкости из отдельных резервуаров с помощью насосов направляются в пистолет, где смешиваются и распыливаются. Установка дает возможность точно (до 0,5%) изменять отношение сиккатива к лаку (краске). А. Вячеславова

38181. **Правильная грунтовка как предпосылка современной защиты от коррозии. Зандов** (Richtige Grundierung als Voraussetzung moderner Korrosionsbekämpfung. Sandow W.), Techn. Rundschau, 1957, 49, № 36, 25, 27 (нем.)

Отмечаются высокие качества грунтовки (Г), состоящей из этоксилиновых смол с полиаминами и полиамидами. Указывается, что такая Г обладает не только хорошим сцеплением и прочностью к истиранию, но и позволяет наносить на нее совершенно различные покрытия, напр. на основе нитроцеллюлозы, алкидных искусств. смол, и других полимеров и эластомеров. Описанная Г, для которой не имеет значения состояние подготовки поверхности металла, обеспечивает сцепление с гладкими и блестящими поверхностями. Применение 2-компонентной Г позволяет наносить покрытия на Zn, Sn и другие цветные металлы, а также на пластмассы и дерево. М. Кристаль

38182. **Исправление недостатков лакокрасочных покрытий. Куинтон** (The right way to touch-up paint finishes. Quinton M. T.), Refrig. J., 1957, 11, № 1, 19, 33 (англ.)

Краткие рекомендации по возобновлению окраски или исправлению небольших недостатков покрытий на основе некоторых лакокрасочных составов, напр. нитролаков. Б. Шемякин

38183. **Защита труб и резервуаров покрытиями на основе синтетических дисперсий. Грёблер** (Schutz von Rohren und Behältern durch überzuge aus Kunststoff-Dispersionen. Groebler H.), Techn. Mitt., 1957, 50, № 7-8, 294—300 (нем.)

В виде дисперсий применяют полиэтилен, полученный методом высокого или низкого давления, тефлон, политрифтормонохлорэтилен, поливинилхлорид, в перспективе и полиамид. Возможны комбинации этих в-в с другими смолами и использование сополимеров. Описана техника нанесения дисперсий на поверхность, сопоставлены их физ.-хим. свойства, определены границы применения. Г. Цейтлин

38184. **Защитные покрытия на основе фтористых углеводородов. Части I и II. Бартчак** (Fluorocarbons: new dimensions in protective coatings Part I, II. Bartczak Gene), Paint Ind. Mag., 1957, 72, № 5, 22, 24, 26, 72—73; № 6, 22, 27—28, 70 (англ.)

Часть I. Описание свойств полимеров галоидопроизводных этилена политетрафторэтилена (тефлона) и полимонохлортрифторэтилена (Kel-F) с различной степенью полимеризации (от масел до твердых восков). Наиболее важным отличием фторуглеводородных покрытий от других является процесс их отверждения. Тефлоновые покрытия при нанесении на поверхность должны находиться на ней в расплавленном состоянии при 343—399° в течение ⩾10 мин., причем поверхность должна противостоять таким т-рам без образования на ней окисей, или других непрочных пленок, мо-

гущих вызывать последующее разрушение или отделение покрытий от поверхности. Покрытия можно наносить на железо и различные сплавы, керамику, стеклоткань, стекло, или на металлизированные покрытия, если их точка плавления выше т-ры плавления фторуглеводородных покрытий. В состав покрытий высокополимерные смолы могут входить в кол-ве 20—50%. Тефлоновые дисперсии содержат частицы диам. ~0,5 μ.

Часть II. Подготовку поверхности для покрытий фторуглеводородными полимерами проводят обычным способом за исключением хим. обработки, напр., фосфорной к-той или солями, которую не применяют вследствие опасности разрушения готового покрытия от остатков солей. Покрытия в виде дисперсий можно наносить распылением под давлением, окунанием, поливом, путем намазывания или кистью, на очищ. и пескоструйно-обработанную поверхность. Тефлоновые грунтовки наносят толщиной ~0,0075 *мм*, эмали и чистые покрытия 0,025 *мм* и «однослойную» эмаль толщиной 0,02 *мм*. Для получения покрытий с хорошими хим. и механич. свойствами способом наплавления состава последний после нанесения должен быть возможно быстрее охлажден. Б. Шемякин

38185. **Оценка пригодности синтетических латексных красок для наружных покрытий. Маш** (De beoordeling van synthetische latexverven op hun geschiktheid voor buitenwerk. Musch John H.), Verfkroniek, 1957, 30, № 6, 143—146 (гол.; рез. англ.)

Бутандиенстирольные краски рекомендуются для внешних покрытий по кирпичной кладке, поскольку их можно применять без грунтовки. На опытных образцах установлено, что меление красок не происходит в значительной мере. М. Санькова

38186. **Новые области применения снимающихся защитных лаков. Кольхазе** (Neue Anwedungsgebiete für Abziehschutz lacke. Kohlhase H.), Fertigungstechnik, 1957, 7, № 7, 342 (нем.)

Такие лаки применяют для временной защиты поверхности. Их употребление осложняется тем, что процесс снятия их слишком длителен. Для устранения этого поверхность до нанесения лака обрабатывают соответствующим способом. Г. Цейтлин

38187. **Преимущества инфракрасного обогрева сушилок для окрашенных изделий. Кудрасс** (Vorteile der infrarotbeheizten Lacktrockenanlagen. Kudrass K.), Techn. Rundschau, 1957, 49, № 30, 27, 29, 31 (нем.)

Указаны преимущества ИК-сушки, кратко описана аппаратура, пути повышения эффективности сушки (установка рефлекторов, подогрев воздуха в сушильном пространстве до рабочей т-ры и др.). Г. Цейтлин

38188. **Подготовка объектов, подлежащих окраске, в частности коррозионностойкими покрытиями. Стшельба** (Vorbereitung von Anstrichobjekten, besonders für korrosionsschützenda Anstriche. Strzelba H.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 9, 357—359 (нем.)

Обзор методов подготовки поверхности Fe, легких металлов и дерева под покрытие. Ю. Аронсон

38189. **Влияние pH металлической поверхности на адгезию красок. Эсс** (Influence du pH des surfaces métalliques sur l'adhérence des peintures. Hess Claude), Peintures pigments — vernis, 1957, 33, № 9, 798—800 (франц.)

Рассматривается влияние на адгезию покрытия значения pH, при котором обрабатывается металлич. поверхность при обезжиривании, очистке и хим. обработке. Особое внимание следует уделять тщательной промывке поверхности после хим. обработки для полного удаления неорганич. растворимых в-в, которые могут явиться причиной ухудшения адгезии и отслаивания пленки от металла. Окончательная обработка поверхности в среде с соответствующим pH уничтожает дальнейшее влияние этих в-в. Последняя промывная ванна должна содержать фосфорную или хромовую (предпочтительно, смесь обеих к-т) в кол-ве 0,01—0,1%, иметь pH 3—5 и повышенную т-ру, не достигающую т-ры кипения. Б. Шемякин

38190. **Испытания во Флориде — природной лаборатории. Ривс** (Florida tests — a natural laboratory. Reves Haviland F.) Organ. Finish., 1957, 18, № 6, 12—15 (англ.)

В Южной Флориде имеется редкое сочетание природных условий для проведения спец. испытаний различных покрытий. Этому способствуют большое кол-во солнечных дней, высокая влажность воздуха и близость соленой воды океана. Приведен обзор современной практики, испытаний, особенно испытаний в морских условиях в этой местности. Б. Шемякин

38191. **Измерение концентрации водородных ионов в растворах меламина. Элерс** (Messungen des Wasserstoffexponenten an Melamin. Ehlers Joh. F.), Farbe und Lack, 1957, 63, № 8, 384—387 (нем.)

Сообщаются данные об измерении pH р-ров меламина в воде титрованием HCl. На основе полученных данных сделано предположение о возможном строении меламина. Г. Цейтлин

38192. **Определение напряжений в металле по методу фотоэластичности лаков. Тривусс** (L'analyse des contraintes par la méthode re vernis photoélastique. Trivouss A.), France — inds, 1957, 4, № 20, 17—19 (франц.)

Напряжения в металле при растяжении можно изменить по методу фотоэластичности лаков, при котором используется явление двойного лучепреломления, возникающее в пленке лака на основе эпоксидных смол, нанесенной на поверхность металла. Фотоэластичность лаков может быть использована для оптич. наблюдения в условиях не слишком высоких т-р, оптич. анализ проводится непосредственно на изделиях. Б. Шемякин

38193. **Идентификация гликолевого компонента в ненасыщенных полиэфирных смолах и лаках с помощью хроматографии на бумаге. Рейгова, Ульбрих** (Identifikace glykolové složky nenasycených polyesterových pryskyřic papírovou chromatografií. Rejhová Hana, Ülbrich Vladimír), Chem. prûmysl., 1957, 7, № 4, 212—215 (чешск.; рез. русск., англ.)

Разработан способ быстрой идентификации многоатомных спиртов, входящих в состав ненасыщ. полиэфирных смол, методом хроматографии на бумаге (в качестве движущейся фазы применяли насыщ. водой *н*-бутанол). Метод разрабатывали на искусств. смесях многоатомных спиртов и проверяли на промышленных образцах полиэфирных смол. Метод является быстрым, так как анализ проводится на неочищ. спиртовом компоненте, полученном омылением испытуемой смолы. Примеси (щелочь, соли калия) осаждаются в начале и не влияют на результат. Данные, полученные хроматографией на бумаге, были подтверждены обычным хим. анализом. М. Санькова

38194. **Хроматографическая идентификация жирных кислот при анализе лаков. Лихтхардт** (Chromatographische Identifizierung der bei der Lackanalyse anfallenden Fettsäuren. Lichthardt), Farbe und Lack, 1957, 63, № 8, 387—393 (нем.)

На эксперим. материале показана возможность идентификации как индивидуальных жирных к-т, так и их смесей методом хроматографии на бумаге. Опыты проведены для к-т известного состава и для смесей раз-

личных жирных к-т, получающихся при анализе лаков (при омылении связующих). Г. Цейтлин

38195. **Применение масляных красок для внешней окраски зданий. Части I и II. Ванной** (Developments in exterior house paints oil type. Parts I, II. Vannoy W. G.), Amer, Paint J., 1956, 40, № 26, 16, 17, 20, 22, 24, 26, 28, 30; № 27, 76, 78, 80, 82, 84, 85, 88 (англ.)

I. Кратко рассмотрены употребляемые для наружной окраски зданий пигменты, масла и смолы, а также грунтовочные краски. Обычно применяют TiO_2 (рутил и анатаз), Ti-Ca-пигмент, основные карбонат и сульфат Pb, цинковые белила, свинцовистую ZnO, а в качестве наполнителей — силикат Mg, $CaSO_4$, $CaCO_3$. В качестве пленкообразующих используют масла — льняное, соевое, смесь тунгового с соевым или дегидратированным касторовым. Обычно в грунтовых красках применяют ZnO_4 и рутильную TiO_2, которая сообщает накраскам более высокую стойкость к растрескиванию. М. Гольдберг

II. Обсуждаются результаты испытания в течение нескольких лет трех типов белых красок (БК) для зданий. В обычные составы входят TiO_2, свинцовистая (содержащая Pb) ZnO, или свинцовые белила и наполнитель; покрытия, содержащие Pb, хорошо служат, но плохо очищаются, а также склонны к растрескиванию. За последние годы увеличилось произ-во БК, содержащих значительно меньше свинца, за счет устранения свинцовых белил; необходимая укрывистость достигается при увеличении содержания TiO_2, в некоторых случаях увеличивают кол-во свинцовистой ZnO, для замедления меления. Свинцовые белила, содержащиеся в ZnO, можно заменять наполнителем, замена Pb в БК силикатом магния или $CaSO_4$ способствует загниванию красочного состава; для предотвращения этого часто применяют несколько более сильно полимеризованное масло или слегка увеличивают объемное содержание пигмента. Б. Шемякин

38196. **Свето- и теплостойкость некоторых пигментов азолаков. Сакума** (Sakuma Shinji), Когё кагаку дзасси. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 6, 419—421 (японск.)

Были исследованы Na-, Ba-, Ca-, Al- и Pb-соли лака красного G, лака красного Д, лизола красного и карминового 6B на устойчивость к свету ртутной лампы (освещение производилось в течение 60 час.) и нагреванию до т-ры 105° или 150° в течение 2 час. Изменение цвета пигментов при испытании (в смеси с ZnO и лаковым маслом) определялись на спектрофотометре при помощи кривых отражения в интервале 400—700 $m\mu$. Ba-соли оказались наиболее устойчивыми, а Al-соли — наименее. Некоторые пигменты с более крупными кристаллами показали бо́льшую устойчивость к свету и теплу. Выцветание было более заметно, чем изменение цвета. Цвет обычно изменялся, приближаясь к желтому.
Chem. Abstrs, 1955, 15256f Т. Лохова

38197. **Двухконстантная теория Кубелки-Мунка и ее значение для определения укрывистости. Мунк** (Die Zwei-Konstanten-Theorie nach Kubelka und Munk und deren Bedeutung für die Bestimmung des Deskvermögens. Munk Franz), Dtsch. Farben — Z., 1957, 11, № 3, 84—90 (нем.)

На основе теории Кубелки-Мунка выведена ф-ла, которая для случая полной непрозрачности краски допускает вычисление толщины ее слоя. Библ. 19 назв. Б. Шемякин

38198. **Изменение кристаллической формы и цвета пигментных азолаков в зависимости от условий осаждения. Сакума, Като** (Sakuma Shinji, Kato Minao), Когё кагаку дзасси J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 6, 411—416 (японск.)

Были приготовлены 4 вида пигментных азолаков (лак красный С, лак красный Д, лизол красный и карминовый GB), при различных т-рах и времени. При помощи электронного микроскопа определяли форму и размер кристаллов, а при помощи спектрофотометра вели наблюдение за отражающей способностью красок, содержащих пигмент, или красок, содержащих пигмент, лак и ZnO. Не было обнаружено определенной связи кристаллич. формы со свойствами пигмента. Пигменты с более крупными кристаллами обладают цветом с бо́льшей длиной волны.
Chem. Abstrs, 1955, 15256c. Т. Лохова

38199. **Укрывистость органических пигментов. Сакума** (Sakuma Shinji), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 6, 416—418 (японск.)

Были исследованы 8 видов пигментных лаков (лак красный С, лак красный Д, устойчивый красный 4R, устойчивый красный 4B, лизол красный и три вида лака метилвиолет), для которых определялись уд. вес, размер частиц и укрывистость (по криптометру Пфунда). Наибольшая укрывистость была обнаружена у пигмента с размером частиц, сравнимым с длиной волны света.
Chem Abstrs, 1955, 15256d. Т. Лохова

38200. **Новый способ испытания автомобильных восков и лаков. Соньер, Крессер** (New tool for testing automobile waxes and polishes. Saunier John D., Kresser Leon), Soap and Chem. Speicialteis, 1957, 33, № 7, 73—75, 77, 79, 91 (англ.)

Описывается применение в-в, содержащих радиоактивные C^{14} и Co^{60}, для определения толщины и долговечности восковых пленок на различных частях поверхности машины в зависимости от типа композиции воска. Приводятся результаты испытаний. А. Вавилова

38201. **Измерение отражающей способности красок. Меригу** (Pouvoir réflecteur et rayonnement solaire. Mesure du pouvoir réflecteur d'une peinture. Mérigoux R.), Peintures pigments, vernis, 1957, 33, № 10, 893—897 (франц.)

Для быстрого и эффективного определения отражающей способности красок, в процессе их старения под действием солнечного света, был применен простой аппарат, снабженный системой термопар и автоматич. регистратором, по данным которого вычерчивались кривые и математически определялась отражающая способность красок. Описаны принцип действия и устройство аппарата, процесс работы и полученные результаты. Б. Шемякин

38202. **Новые методы испытания клеенки. Феоктистов В. Н., Кузьмина Н. Г., Худякова В. Д., Рязанцева Л. В.,** Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-т заменителей кожи, 1956, сб. 8, 84—109

Разработаны новые методы испытания клеенок с лаковыми и грунтовыми покрытиями на сопротивление многократному изгибу и истиранию, на жесткость, эластичность, устойчивость рисунка к мокрому трению. Установлена взаимосвязь всех этих показателей, за исключением эластичности, с эксплуатационными свойствами клеенки. Износостойкость клеенки в первый период эксплуатации обусловлена в основном величиной показателей истираемости и прочности рисунка к мокрому трению. М Гольдберг

38203. **Нахождение и непрерывная регистрация дефектов поверхности пленок. Джеллис, Вильямсон** (The detection and permanent recording of surface defects. Jellis G. W., Williamson L.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, 40, № 8, 684—692 (англ.)

Микрофотографирование поверхности лакокрасочных покрытий можно проводить при помощи прозрачных реплик, применяя в качестве связующего поливиниловый спирт (или, особенно, неполностью гидролизованный поливинилацетат) и нитроцеллюлозу. Установлено, что, если соответствующую реплику поверхности пленки получать, применяя пленку на таком прозрачном связующем, и контуры реплики резко очерчивать, помещая ее под высоким вакуумом в струю испаряющегося металла — алюминия, покрывающего реплику, то при наблюдении в проходящем свете можно быстро микрофотографировать контуры поверхности покрытия с необходимой степенью контрастности. Приведена схема аппарата для металлич. покрытия образцов. Приведены примеры типичных недостатков пленок эмалей горячей сушки и покрытий воздушной сушки, обнаруженные этим способом, которые подтверждают ценность метода для изучения ряда вопросов при исследовании очень различных красочных поверхностей и субстратов. Метод особенно ценен для исследования покрытий горячей сушки, как дающих более твердые пленки и соответственно более легкое получение реплик. Хорошие результаты получены при увеличении $\times 1000$, но для общих целей достаточно увеличение в 200—500 раз.

Б. Шемякин

38204. О методах испытания лакокрасочных покрытий. Иноуэ, Киндзоку, хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1956, 7, № 4, 32—36 (японск.)

38205. Набухание масляных пленок в воде в зависимости от состава масел. VI. Сингер (Relationen mellem tørrende oliers sammensaetning og oliefilmenes kvaeldning med vand. Undersøgelser over lakker. VI. Singer Rudolf J. R.), Kemick, 1955, 36, № 7, 53—59 (датск.)

Часть V см. РЖХим, 1957, 32615.

38206. Отделка древесины. II. Влияние порозаполнителя на адгезию покрывных материалов. Фукухара (Fukuhara Yoshihiko), Мокудзай когё, Wood Ind., 1957, 12, № 123, 15—18 (японск.; рез. англ.)

Влияние порозаполнителя на адгезию лаков, нанесенных на дерево различных пород, проверялось видоизмененным способом (см. часть I РЖХим, 1957, 59124). Адгезия лаков к полированной поверхности меньше, чем к неполированной. Порозаполнитель обычно уменьшает адгезию, однако, если он заполняет только одни поры, то адгезия не уменьшается. Сила адгезии, измеренная на основании данного метода, ниже, чем при испытании на срез.

М. Санькова

38207. Проблема типографских красок для упаковки. Керри (Le problème des encres dans l'emballage. Kirry R.), Emballages, 1957, 27, № 165, 14—16, 19—22; Peintures, pigments, vernis, 1957, 33, № 8, 714—721 (франц.)

Типографские краски классифицированы по механизму их высыхания: высыхающие за счет впитывания в подложку, высыхающие за счет впитывания и окисления, высыхающие за счет впитывания и улетучивания р-рителя. Дана характеристика абсорбирующих и неабсорбирующих материалов, на которых производится печатание всеми известными способами: бумаги, картона, непроницаемых пленок, металлов, синтетич. материалов, разобраны процессы высыхания красок на этих подложках. Перечислены методы испытания прочности и устойчивости печатных текстов.

Н. Аграненко

38208. Противоотмарочные порошки. Попова А. Л., Чулкова Т. Д., Лихачев В. Н., Полигр. произ-во, 1957, № 9, 5—7

Разрабатывали порошки для предупреждения отмарывания и улучшения качества оттисков при повышенной скорости печатания, так как применение противоотмарочных жидкостей связано с рядом трудностей. В качестве противоотмарочного средства рекомендован чистый углекислый кальций (пригоден только кальцит), получаемый по специально разработанной методике. Установлено, что расход порошка составляет 0,001 *г/м²* или 200—300 *г* за смену при работе на машинах со скоростью 4000—6000 об/час, разработана аппаратура для его нанесения. Порошок пригоден и для многокрасочной печати.

Б. Шемякин

38209 П. Способ получения N-содержащих продуктов конденсации из циклогексанонов и аммиака. Буб, Рёль (Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten aus Cyclohexanonen und Ammoniak. Bub Leopold, Röhl Hermann) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 921027, 6.12.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 23, 5432 (нем.)]

Патентуемые продукты получают при р-ции циклогексанонов с NH_3 при 200° под давлением. Из циклогексанона и NH_3 при 200° через 5 час. получают соединение с общей ф-лой $C_{18}H_{27}N$ (приведено предполагаемое строение), имеющее т-ру кипения при 5 *мм* рт. ст. 200—204° и летучесть (по Брабендеру) 1,2% (за 24 часа при 90°). Из метилциклогексанона получают соединение $C_{21}H_{33}N$ (приведено предполагаемое строение), имеющее т-ру кипения при 15 *мм* рт. ст. 225° и выход 67%. Полученные сильно вязкие желтоватые жидкости совмещаются с пластификаторами и искусств. смолами и применяются для получения высокоплавких масс для покрытий.

М. Альбам

38210 П. Лаки. Гизин (Lacke. Gysin). Пат. ФРГ 952201, 15.11.56

Лаки с хорошей тепло-, водо- и химстойкостью и стойкостью к р-рителям получают из р-ров сополимеров хлорвиниловых соединений или сополимеров хлорвиниловых соединений с другими способными к полимеризации соединениями (I) и р-ров полиэтиленимина в органич. р-рителях (или в мономерном этиленимине). В качестве I можно применять винилбутиловый и винилизобутиловый эфиры, полиакрилаты и сложной виниловый эфир и малеиновую к-ту. В лаки добавляют еще неомыляющиеся пластификатор и смолу, а также химически индифферентные пигменты. Напр., 100 ч. 20%-ного р-ра сополимера (из 75 ч. винилхлорида и 25 ч. винилизобутилового эф.) в толуоле и этиленгликольмоноэтиловом эфире (взятых в соотношении 1 : 1) смешивают с 10 ч. 10%-ного р-ра полиэтиленимина в этиленгликольмоноэтиловом эфире. В полученную массу вводят пигменты — двуокись титана и окись железа. Полученное покрытие первоначально растворимо в исходных р-рителях, но затем эта растворимость исчезает.

Г. Цейтлин

38211 П. Способ получения покрывных материалов полиамидного типа. Кудо [Вакахара Такэдзи] Японск. пат. 1596, 26.03.54

Патентуются смеси полиамидных смол (напр., амилана, найлона) и продуктов конденсации анилина с альдегидами в р-рителях.

С. Петрова

38212 П. Способ получения высыхающих с присоединением кислорода связующих из галоидированных органических соединений с длинными углеводородными цепями. Бергман (Verfahren zur Herstellung von durch Sauerstoffaufnahme trocknenden Bindemitteln aus halogenierten organischen Verbindungen mit längeren Kohlenwasserstoffketten. Bergmann Joachim) [Kyrill Wekua, Joachim Bergmann, Konrad Huse]. Пат. ФРГ 953829, 6.12.56

Высыхающие с присоединением O_2 связующие получают отщеплением галоида из галоидированных органич. соединений с длинными углеводородными цепя-

ми. Отщепление галоида проводят действием металлов или их окислов, напр. Zn, Fe или Fe_2O_3, в присутствии р-рителя (напр., диоксана), растворяющего без хим. взаимодействия получаемые при р-ции галоидные соединения этих металлов. В частности, рекомендуется применение в качестве исходных в-в хлорированных насыщ. жирных к-т или их эфиров, битуминозных продуктов или парафиновых углеводородов, выделенных из смолы бурого угля, и проведение отщепления галоида в атмосфере, бедной или не содержащей O_2. Полученные продукты темно окрашены, характеризуются устойчивостью, твердостью, стойкостью к действию воды и нагревания и пригодны в качестве покрытий и защитных средств для строительных материалов всякого рода. Напр., р-р 10 ч. хлорированного стеарина (содержащего 42,1% Cl) в 50 ч. CH_3OH кипятят 15 час. при размешивании с 20 ч. Zn-пыли, после отгонки CH_3OH и промывки водой получают продукт с йодным числом (ЙЧ) 85. Р-р 15 ч. хлорированного триглицерида стеариновой к-ты (содержащего 51,7% Cl) в 50 ч. диоксана кипятят в атмосфере N_2 с 30 ч. Zn-пыли до прекращения образования $ZnCl_2$, отгоняют большую часть диоксана и осаждают водой масло, обладающее низкой вязкостью (ЙЧ по Кауфману 164,4, ЙЧ по Вобурну 183,5, остаточного Cl 11,4%); при нанесении его тонким слоем полученное покрытие высыхает в течение 2 дней с образованием пленки без отлипа. Приведены примеры аналогичного получения высыхающих связующих из других галоидопроизводных. В. Уфимцев

38213 П. Красящие вещества, состоящие из щелочных силикатов. Брандт (Aus Alkalisilicaten bestehendes Anstrichmittel. Brandt Karl). Пат. ФРГ 952545, 15.11.56

Рекомендуется в качестве составов для окраски применение смесей, состоящих в основном из щел. силикатов и небольшого кол-ва (преимущественно до 3%) растворимых безводных фосфатов, содержащих кроме того обычно применяемые красящие в-ва, пигменты, масла, битумы и другие добавки. Г. Масленникова

38214 П. Железоокисный желтый пигмент. Мацуо, Танака [Сумимото кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8081, 7.12.54

Раствор, содержащий 10% $FeSO_4$ и 0,05—1,0% $Fe_2(SO_4)_3$, нагревают при 60° с 20—30 вес.% железного лома при пропускании воздуха. Желтый осадок отфильтровывают и сушат при 60—80°. Фильтрат обрабатывают $Fe_2(SO_4)_3$ и железным ломом и возвращают в цикл. Э. Тукачинская

38215 П. Краска и способ ее получения. Этеридж, Карон, Джеймисон (Peinture et son procédé de préparation. Etheridge Ralph E., Caron Maurice, Jamieson Walter Bell). Франц. пат. 1110288, 10.02.56

Краска состоит из двух составных частей — пигментированного концентрата и прозрачного связующего. Концентрат получают при диспергировании 37—72% пигмента и наполнителей в 14—21% смолы, с добавлением небольшого кол-ва сиккатива, ингибирующего в-ва, для предотвращения образования поверхностной пленки и р-рителя; объемная конц-ия пигмента составляет 30—60%. Из р-рителей можно применять терпены, нефтепродукты и различные углеводороды, совместимые со смолой и другими составляющими смеси. В качестве связующего применяют естественные и искусств. смолы, высыхающие масла (льняное, соевое и др.). Ингибиторами поверхностного пленкообразования могут быть метилэтилцетоксиамин и гваякол, в кол-ве 0,01—0,02%; сиккативы вводят в кол-ве 0,38—0,65%. Краску можно получить, диспергируя 22—56% пигментов в 12—40% смолы с добавлением р-рителя, при объемной конц-ии пигмента от 20—22 до 60—62%. Напр., для получения пигментированного концентрата смешивают 133,04 *л* 100%-ной смолы, 51,66 *л* р-ра $CaCO_3$, 72,73 *л* р-рителя «версол», 1,38 *л* лецитина и 1,65 *л* 24%-ного Pb-сиккатива; объемная конц-ия пигмента составляет 28%. В качестве смолы применяют пентафталевую смолу, модифицированную маслом, содержащую 85% сухого остатка. После смешивания продукт перетирают на высокоскоростной мельнице. Тщательно смешивают 77,28 *л* версола, 0,39 *л* 6%-ного Pb-сиккатива, 2,59 *л* 4%-ного Ca-сиккатива и 0,14 *кг* гваякола. Смесь образует эмалевую прозрачную основу, в которую вводят пигментированный концентрат. Б. Шемякин

38216 П. Способ получения сохраняющих форму, профилированных, шпатлевочных, замазочных или уплотняющих масс. Хейль (Verfahren zur Herstellung von formbeständigen profilierten Kitt-, Spachtel- od. dgl. Abdichtungsmassen. Heil August) [Odenwald-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ГДР 12194, 22.10.56

Указанные массы получают вдавливанием ткани (до или после формования) в поверхностный слой массы, на основе масел, полимеров (напр., изобутилена) или сополимеров бутадиеновых углеводородов между собой или с другими полимеризующимися в-вами (или их смесями), которая может также содержать пластификатор, наполнитель, разбавитель и пр. Г. Цейтлин

38217 П. Составы для отделки дерева. Мейерс (Stain filler combination for wood. Mayers John W.) [Chadeloil Corp.]. Пат. США 2746873, 22.05.56

Протраву для отделки дерева, легко проникающую в поры, не содержащую масел, обладающую высокой цветостойкостью и блеском, хорошо воспринимающую политуру и лаки, получают смешиванием смолообразного связующего в-ва (напр., естественных смол и камедей и синтетич. смол), растворимого в соединениях, содержащих OH-группу, напр. в тетрагидрофурфуриловом спирте, моноэтиловом эфире моно- и диэтиленгликоля, углеводородах, совместимых с ними метиламинопропанолом, циклогексанолом, легко летучими низкими спиртами и т. п., с активированным древесным углем, минер. и органич. черными, красными, оранжевыми и желтыми красителями и пигментами, наполнителями (напр., баритом, $CaCO_3$, древесной мукой, крахмалом и т. п.); для ускорения смешивания можно применять поверхностноактивные в-ва, напр., полимеризованные органич. соли алкиларилсульфокислот. Н. Эвергетова

38218 П. Способ улучшения замазок, изготовленных на льняном масле (Verfahren zur Verbesserung von Kitten auf der Grundlage von Leinöl) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 948071, 30.08.56

В замазки вводят до 20% (предпочтительнее 8—15%) к весу льняного масла алкоголята алюминия, стабилизированного путем добавления небольшого кол-ва таутомерных кето-енольных соединений, напр. ацетоуксусного эфира, β-дикетона и др. А. Е.

38219 П. Измерение твердости красок и подобных им покрытий (Apparatus and methods for measuring the hardness of surfaces) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 738022, 5.10.55

Прибор для измерения твердости красочных пленок и аналогичных поверхностных покрытий состоит из двух дисков, соединенных между собой стержнями и снабженных эксцентрически расположенным грузом. Прибор носит название коромысла и имеет механизм, показывающий число колебаний, которое делает коромысло. Приведено подробное описание прибора. Б. Шемякин

38220 П. Композиции из парафина и окисленного парафина. Милс (Wax composition. Mills Ivor

W.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2746875, 2746876 22.05.56

Пат. 2746875. Парафиновая композиция состоит в основном из мелкокристаллич. нефтяного парафина с пенетрацией < 10 (4—6) при 25°, т. пл. 85—90°, к которому добавлен колл. гидрофобный SiO_2 с размером частиц < 0,1 μ в кол-ве 2—6 вес.%, считая на смесь, достаточном для значительного понижения пенетрации (до 2—3).

Пат. 2746876. Композиция состоит в основном из окисленного микрокристаллич. нефтяного парафина с числом омыления не менее 30 (40—80), т. пл. 85—90°, пенетрацией при 25° < 15 (10—12), к которому добавлен колл. гидрофобный SiO_2 с размером частиц 0,1 μ в небольшом кол-ве (3 вес.%), но достаточном для значительного понижения пенетрации (до 6—8). Пример. Микрокристаллич. парафин с т. пл. ~89° и пенетрацией 5 окисляют продувкой воздухом при 115—117° в присутствии нафтената кобальта, пока число омыления достигнет 66 *мг* KOH/*г*. Было приготовлено несколько смесей окисленного парафина с небольшими кол-вами гидрофобного SiO_2 (размер частиц ~0,01 μ) и были определены при 25° пенетрации. При отсутствии SiO_2 в смеси пенетрация была 12, при содержании SiO_2 (в %) 0,25, 0,50, 1,00, 1,50, 3,9 и 5,6 пенетрации смесей были соответственно 10, 8, 8, 8, 8, 8. Эти результаты показали, что очень небольшого кол-ва гидрофобного SiO_2 (0,5%) было достаточно для максим. понижения пенетрации; дальнейшее добавление SiO_2 уже не оказывало влияния.

Г. Марголина

38221 П. Эластичный покрывной материал для цилиндров машин для офсетной печати. Аликс (Elastisches Aufzugsmaterial fur den Offsetzylinder von Offsetdruckmaschinen. Alix Hans) [Faber & Schleicher A.-G.]. Пат. ФРГ 951370, 25.10.56

Эластичный покрывной материал, которым обрабатывают поверхность цилиндров машин для офсетной печати, состоит из силиконов или силиконового каучука.

Б. Шемякин

См. также: Эпоксидные смолы 38065, 38066, 38111. Механизм образования пентаэритрита 36073. ИК-анализ эфиров. Самовоспламенение масел 36754. Антикоррозионный грунт 36601. Фосфатирование металлов 36598, 36599. Токсичность лакокрасочных материалов 36736

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

38222. К изучению привитых каучуков. Длина привитых цепей. Механизм прививки. Кобринер, Бандре (Contribution à l'étude des caoutchoucs greffés. Longueur des greffes. Mécanisme de greffage. Kobryner W., Banderet A.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 10, 1017—1024 (франц.); 1042 (англ.), 1050 (нем.), 1051 (исп.), 1052 (итал.)

См. РЖХим, 1958, 23412.

38223. Виды синтетического каучука и методы его производства. Фурукава, Ямасита, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 10, 902—916 (японск.)

Обзор. Библ. 109 назв.

38224. Организация производства синтетического каучука в Японии. Иосида, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 10, 894—901 (японск.)

38225. Новые типы синтетических каучуков: неопрен WX, неопрен WHV и хайпалон 20. Митрович (Nove vrste sintetičkog kaučuka — Neopren WX, Neopren WHV i Hypalon 20. Mitrovic Ljubica), Tehnika, 1957, 12, № 8; Hem. ind., 11, № 8, 121—125 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Обзор. Библ. 9 назв.

Д. С.

38226. Разработка рецептуры маслостойких при высоких температурах резин на основе нитрильного каучука с окисью магния. Кларк, Гиллен (Development of magnesia-loaded nitrile rubber composition for hig-temperature oil resistance. Clark R. A., Gillen W. H.), Rubber India, 1957, 9, № 7, 28; № 8, 20—24; № 9, 22—28 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 6525

38227. Новый класс эластомеров — аддукты. Часть I, II. Пирсон (Adduct rubbers: a new family of elastomers. Part I, II. Pierson R. M.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 7, 592—597, 599; № 8, 708—715, 717, 719, 721 (англ.)

I. Новые эластомеры — аддукты (А) представляют собой продукты присоединения алифатич. меркаптанов к двойным связям диеновых полимеров (НК, полибутадиен, полиизопрен, полихлоропрен). Р-цию осуществляют в латексе, причем пригодны технология и оборудование для получения GR-S и подобных полимеров. А обладают хорошим сопротивлением атмосферному старению, озоно- и теплостойкостью, стойкостью к р-рителям, хорошими низкотемпературными свойствами, малой газопроницаемостью. Высокую степень насыщенности (~90%) достигают без деструкции полимерной цепи. Р-ция присоединения меркаптана идет по радикальному механизму. Исследовали зависимость скорости ее от конц-ии меркаптана и инициатора (*азо-бис*-изобутиронитрил), размера и числа частиц латекса, природы эмульгаторов; кинетику фотохим. инициированной р-ции присоединения меркаптана в присутствии бензоила. ИК-спектры А показывают, что двойные связи структурных единиц 1—2 насыщаются в процессе р-ции с меркаптаном быстрее, чем 1—4. В случае CH_3SH насыщение связей 1—2 заканчивается при общей непредельности (Н) 25—30%, в случае $(CH_3)_2CHSH$ — при 45%. Этил-, *н*-пропил- и изопропилмеркаптаны присоединяются с большей скоростью, чем CH_3SH. Основная р-ция — насыщение двойных связей меркаптаном.

II. Технологич. свойства А мало отличаются от свойств обычных каучуков, физ.-мех. свойства вулканизатов А близки к свойствам вулканизатов GR-S. А с Н > 15% вулканизуют как основной полимер, а с Н < 15% — как бутилкаучук. Эластичность А падает с уменьшением Н, динамич. модуль уменьшается с увеличением мол. веса меркаптана (до C_3). Кол-во поглощенного O_2 при 100° понижается с уменьшением Н А, но при Н 40—80% оно не меняется. Поглощение O_2 А с Н 8% в присутствии различных антиоксидантов меньше, чем в случае GR-S-1500, неопрена GN, хайкара РА. С уменьшением Н А растет т-ра стеклования, уменьшается способность к набуханию в р-рителях и маслах. Наполненные вулканизаты А (Н 11%) более стойки к действию γ-излучения, чем вулканизаты НК и неопрена GN. При вулканизации γ-лучами число поперечных связей у А возрастает с увеличением Н. Совместимость А с НК и «плайофлексом 1502» уменьшается с понижением Н и возрастает с увеличением мол. веса меркаптана при одинаковой степени Н А. А с CH_3SH и C_2H_5SH лучше совмещаются с плайофлексом, тогда как А с более высокомолекулярными меркаптанами — с НК. А можно применять для белых боковин автопокрышек; радиаторных рукавов; авиадеталей с высоким сопротивлением старению и малой газопроницаемостью; для масло- и теплостойких губчатых изделий из латекса.

В. Шершнев

38228. **Новый класс эластомеров с разнообразными свойствами. Части I, II. Мейер, Гибс, Наплс, Пирсон, Солтман, Шрок, Тьюксбери, Трик** (A versatile new family of elastomers. I. II. Meyer G. E., Gibbs W. E., Naples F. J., Pierson R. M., Saltman W. M., Schrock R. W., Tewksbury L. B., Trick G. S.), Rubber World, 1957, 136, № 4, 529—536; № 5, 695—701 (англ.)
См. РЖХим, 1958, 38227.

38229. **Полиэфирно-изоцианатная губка. Паккер, Уотс** (Polyester-isocyanate foams. Packer E. A., Watts J. T.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1957, 33/4, № 5, 163—177 (англ.)
Описаны р-ции изоцианатов, идущие при образовании полиэфирно-изоцианатной губки (ПГ). Применяют сложные полиэфиры (П) двуосновных к-т (янтарной, адипиновой, себациновой) и гликолей (напр., пропиленгликоль) и диизоцианаты (Д) (напр., *м*-толилендиизоцианат) в кол-ве 30—50 вес. ч. на 100 вес. ч. П. Разветвленный П дает жесткую губку, слаборазветвленный — мягкую. Композиция для мягкой ПГ содержит также катализатор — третичный амин (напр., диметилциклогексиламин), H_2O, эмульгатор для диспергирования H_2O и катализатора, силикон (регулятор размера пор). Образование ПГ при т-ре $\sim 20°$ заканчивается за 1,5—2 мин. Через 15 мин. ПГ выгружают и нагревают 2—3 часа при 80—100°, что улучшает свойства продукта. Плотность ПГ 0,035—0,08 *г/см*³. При меньшей плотности ПГ выдерживает те же нагрузки, что и латексная губка (ЛГ). Кривая «нагрузка (Н) — сжатие (С)» для ПГ отличается от кривой для ЛГ наличием плато, приближаясь к ней при возрастании плотности. Кривая «Н—С» для второго цикла нагружения лежит ниже кривой для 1 цикла, причем расстояние между ними зависит от типа ПГ. Через несколько часов отдыха восстанавливается первоначальная форма кривой. Остаточное сжатие ПГ равно 1% при 20° и 10% при 70°. Сопротивление разрыву ПГ составляет 1,5 *кГ/см*² при относительном удлинении 150%, сопротивление раздиру — 0,5 *кГ/см*². Упругость ПГ несколько ниже, чем у ЛГ. ПГ весьма устойчива к тепловому, кислородному и озонному старению. ПГ устойчива к агрессивным средам, набуханию в углеводородах и других р-рителях. ПГ является хорошим теплоизолятором. Добавление 8 вес. ч. трихлорэтилфосфата делает ПГ невоспламеняемой. Недостатком ПГ является изменение цвета на свету и при нагревании. Для крепления ПГ к ткани применяют адгезив, состоящий из П, вулкапрена АС-160 и Д.
И. Шмурак

38230. **Исследования в области новых эластомеров в Италии. Натта** (Recherches fondamentales italiennes sur de nouveaux élastomères synthétiques. Natta G.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 7, 681—690, 718, 724—725, 726, 728 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.), Chimica e industria, 1957, 39, № 8, 653—662 (итал.; рез. англ., нем., франц.)
См. РЖХим, 1958, 30937.

38231. **Фторсодержащий синтетический каучук. Чжу Сю-чан**, Гаофэньцза тунсюнь, 1957, 1, № 2, 121—122 (кит.)

38232. **Фиксирование молекулярной ориентации в вулканизатах каучука. Николинский, Ганев** (Фиксиране на молекулната ориентация в каучукови вулканизати. Николински П., Ганев Г.), Годишник Хим.-технол. ин-т, 1955 (1956), 2, № 2, 137—149 (болг.; рез. русск., нем.)
Прочность вулканизатов может быть существенно повышена, если образцы из резиновой смеси предварительно подвулканизовать, а затем растянуть и вулканизовать. Повышение прочности объясняется ориентацией и последующей фиксацией ориентированной структуры при вулканизации. Резины, полученные вулканизацией сырых растянутых смесей, также показывают увеличение прочности (на 10%), однако эффект существенно проявляется лишь при подвулканизации смесей. Смеси с низкой пластичностью каучука показывают большую степень ориентации. В зависимости от содержания S эффект увеличения прочности имеет максимум. У смесей из НК (S 3%, подвулканизация 5 мин., вулканизация 20 мин. при 142°) при оптимальном удлинении в 150% прочность вулканизованного образца в направлении вытяжки увеличивается вдвое, а в поперечном — уменьшается на 8%. При этом относительное удлинение при разрыве в направлении вытяжки уменьшается на 35%, а в поперечном — возрастает на 13%. Снижение т-ры подвулканизации с 142° до 60° и одновременное увеличение времени вулканизации с 5 до 1200 мин. способствует повышению прочности резин. У НК эффект увеличения прочности при вулканизации с вытяжкой наблюдается в большей мере, чем у Na-бутадиенового каучука.
М. Хромов

38233. **Исследование свойств электропроводящих резин из бутилкаучука. Понижение сопротивления при нагревании и влияние вулканизующих агентов. Ямада, Фудзита** (Yamada T., Fujita H.), Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1957, 30, № 10, 757—762, 820 (японск.; рез. англ.)
Изучали изменение электросопротивления (ϱ) серных вулканизатов и сырых смесей из бутилкаучука с 30 ч. ацетиленовой сажи при 50—150°. Скорость уменьшения $\lg\varrho$ при изменении т-ры выражается ур-нием: $\Delta\lg\varrho/\Delta t = K\exp(-E/RT)$. Изменение ϱ зависит от термодиффузии сажевых частиц. В начальной стадии нагревания $\Delta\lg\varrho/\Delta t$ у серных вулканизатов больше, чем у сырых смесей.
В. Кулезнев

38234. **Применение низкомолекулярного полиэтилена в резиновых смесях. Булифант** (Application of low molecular weight polyethylene in rubber compounding. Bulifant T. A.), Rubber Age, 1957, 82, № 1, 89—95 (англ.)
Исследовано применение А-С полиэтилена (А-С polyethylene lubricant) (I) (мол. в. 1500—2000) в качестве мягчителя в резиновых смесях (РС) из НК и СК. I обладает хим. стойкостью, светоустойчивостью, высокими диэлектрич. показателями, не токсичен, хорошо диспергируется в РС, не мигрируя на поверхность при продолжительном хранении при $\sim 20°$. Применение 2—5 вес. ч. I на 100 вес. ч. каучука значительно облегчает обработку РС, позволяя сократить цикл смешения, увеличить скорость каландрования и шприцевания, устраняет слипание листов РС и прилипание к валкам при повышенной т-ре, не нарушая при этом адгезионных качеств полуфабрикатов в процессе изготовления изделий. Качество формования изделий из РС с применением I улучшается, облегчается выемка вулканизованных деталей из форм. Свойства вулканизатов с применением I в основном не изменяются (отмечено незначительное снижение модуля в отдельных случаях и увеличение сопротивления истиранию).
Л. Золотаревская

38235. **Резина и сажа. Окита,** Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 7, 492—509 (японск.)
Обзор.
Д. С.

38236. **Применение полиэтилена в смесях с натуральным и синтетическим каучуками. Барретт, Ли** (The use of polythene in blends with natural and synthetic rubber. Barrett G. F., Lee G. P.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 11, 977, 979—980 (англ.)
Полиэтилен (П) полностью совместим с НК, бутадиенстирольным и бутилкаучуком, почти не сов-

местим с нитрильным каучуком и ограниченно совместим с неопреном. Однородные смеси получают уже через 5 мин. смешения в закрытом смесителе при т-ре на 5—10° больше т-ры плавления П. Усиливающее действие повышается с ростом мол. веса П, особенно это заметно в смесях с бутадиенстирольным каучуком. Эффект усиления в смесях с бутилкаучуком сравним с таковым при введении сажи, при этом П не снижает упругости и устраняет хладотекучесть сырых смесей. В сажевых смесях со всеми каучуками, кроме бутилкаучука, П повышает упругость, но снижает модули, сопротивление раздиру и истиранию. В сажевых смесях П с бутилкаучуком повышается упругость с сохранением уровня других свойств. С увеличением мол. веса П скорость шприцевания смеси уменьшается. Смеси с П обладают большим сопротивлением истиранию, чем смеси с парафиновым воском, в отличие от последнего П не выцветает на поверхности изделий.

В. Кулезнев

38237. К вопросу о вулканизации высокоэластических полимеров. 15 сообщение. Вулканизация натурального и синтетического каучуков серой в присутствии органических оснований (I). Шеле, Херубим. 16 сообщение. Вулканизация натурального и синтетического каучуков серой в присутствии дитиокарбаматов (I). Шеле, Бирган (Zur Kenntnis des Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 15. Mitteillung (I). Die Vulkanisation des Naturkautschuks und der synthetischen Kautschuke durch Scwefel bei Anwesenheit organischer Basen (I). Scheele Walter, Cherubim Martin. 16. Mitteilbung. Die Bulkanization des Naturkautschuks und der synthetischen Kautschuke durch Schwefel bei Anwesenheit von Dithiocarbaminaten (I). Scheele Walter, Birghan Klaus), Kautschuk und Gummi, 1957, 10, № 8, 185WT — 194WT; № 9, 214WT—222WT (нем.)

15. Изучали кинетику вулканизации НК S (2,5 *г* на 100 *г* каучука) без ускорителя при 115—150°. Для порядка р-ции (n) получено выражение: $n = \lg(t_{\alpha_1}/t_{\alpha_2})/\lg(C_2/C_1) + 1$, где t_{α_1} и t_{α_2} — время, в течение которого мольная доля S достигает значения соответственно α_1 и α_2; C_1 и C_2 — конц-ия S. Для т-р 145° и 150° $n = 0{,}6$. Энергия активации (ЭА) 35,3 *ккал*. При вулканизации смеси, содержащей на 100 *г* каучука 3 *г* S и 15 *г* ZnO при 120—160° $n = 1$, ЭА 35,6 *ккал*. Высказано предположение об автокаталитич. характере р-ции присоединения S без ускорителя и о взаимодействии ZnO с тиольными группами с образованием меркаптидов, что сказывается на n. При вулканизации смеси, содержащей на 100 *г* каучука 2,5 *г* S и 2 *г* дифенилгуанидина (I) (молярное отношение S : I = 1 : 1), при 100—140° $n = 0{,}75$, ЭА 29,8 *ккал*. При вулканизации I расходуется с наибольшей скоростью в начале процесса, затем конц-ия свободного I остается постоянной и не зависит от т-ры, достигая 45% от введенного, в то время как конц-ия S непрерывно уменьшается. С увеличением конц-ии I при постоянной конц-ии S при 115° константа скорости линейно возрастает вплоть до конц-ии I 2,5%, в дальнейшем оставаясь постоянной. Исходя из предположения, что ускоряющее действие I связано с раскрытием кольца S_8 с образованием полисульфидного иона и иона H+ получено выражение для скорости р-ции: $-dS/dt = kKA_0S_0N/[KA_0 + 1]$, где K — константа равновесия р-ции раскрытия колца S_8, A_0 — конц-ия I, S_0 — конц-ия S, N — конц-ия двойных связей в каучуке, k — константа скорости присоединения S. При вулканизации в присутствии различных аминов, взятых в эквимолекулярных кол-вах (1 моль на 10 *кг* смеси) при 140° $n = 0{,}5$—$0{,}7$. Между отрицательным логарифмом константы диссоциации амина и k наблюдается линейная зависимость в ряду первичных аминов (α-нафтиламин, *о*-, *м*-, *п*-толуидин, бензиламин, I — по возрастанию ускоряющего действия). Третичные амины (N-диметил- и N-диэтиланилин) практически не ускоряют вулканизацию, вторичные (N-метил- и N-этиланилин) обладают слабым ускоряющим действием.

16. Исследовали вулканизацию НК S в присутствии диэтилдитиокарбамата Zn (II) при 70—100°. Свободную S в экстракте определяли р-цией с KCN с последующим кондуктометрич. титрованием KSCN (РЖХим, 1956, 33914). Кол-во II в ацетоновом экстракте определяли кондуктометрич. титрованием 0,02—0,05 н. HCl (РЖХим, 1955, 29264). Р-ция присоединения S имеет $n = 0$, скорость р-ции не зависит от молярного отношения S_8 : II в пределах 0,5—4. ЭА р-ции присоединения S равна 29,2 *ккал/моль*, что хорошо согласуется со значением, полученным для вулканизации в присутствии каптакса (30,5 *ккал/моль*) (РЖХим, 1958, 3203) и I. При вулканизации II расходуется до тех пор, пока не станет $n = 0$. При небольшой начальной конц-ии II расходуется полностью, с увеличением конц-ии II устанавливается предельное кол-во израсходованного II. При совместном присутствии I и ZnO р-ция присоединения S также имеет $n = 0$. Расход II меньше, чем без ZnO, достигает предельного значения в начале вулканизации. Р-ция поперечного сшивания имеет индукционный период, уменьшающийся с увеличением т-ры, в дальнейшем $n = 0$. Прямые, выражающие зависимость скорости поперечного сшивания и скорости присоединения S от обратной т-ры, параллельны, что указывает на одинаковое значение ЭА р-ций поперечного сшивания и присоединения S. Отклонение р-ции поперечного сшивания от $n = 0$ по времени соответствует образованию предельного кол-ва I и отклонению р-ции присоединения S от $n = 0$. Сообщение 14 см. РЖХим, 1958, 20246.

И. Туторский

38238. Теория вулканизации каучука и ускорители вулканизации. 2. Цуруги, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1957, 30, № 10, 797—804 (японск.)

Обзор. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 9945. Д. С.

38239. «Им-пласт» — новый эбонитоподобный материал для аккумуляторных баков. Спаршотт («Im-plast» — a new toughened rubber material for battery containers. Sparshott A. L.), G. E. C. Journal, 1957, 24, № 4, 201—205 (англ.)

Эбонитоподобные смеси, так называемые «им-пласты» (И), изготовляют из смесей каучука со стиролбутадиеновым сополимером или фенольной смолой. При низком содержании S и наполнителя И обладают повышенной твердостью, низким уд. весом, хорошими технологич. свойствами. И-32 и И имеют соответственно свойства: кислотостойкость (28 дней при 60°, уд. вес образца 1,25) < 3,2 и < 3,2 *мг/см²*; ударная прочность 0,027—0,03 и > 0,06 *кГм*; твердость 66—68 и 70—75; уд. в. 1,27 и 1,23; водостойкость (7 дней при 60°) > 1% и > 1%. Описаны методы производственного контроля в процессе изготовления резервуаров и методы испытаний готовых изделий.

Л. Золотаревская

38240. Высокотемпературная вулканизация прорезиненных тканей инфракрасными лучами. Горелик Б. М., Майзельс М. Г., Паршина Е. А., Каучук и резина, 1957, № 9, 1—9

Исследовали высокотемпературную вулканизацию прорезиненных тканей при их движении с регулируемой скоростью, как в чисто тепловом поле, так и при ИК-излучении в тепловом поле. Описана установка, обеспечивающая в зоне вулканизации т-ру до 200°. Применение ИК-лучей ускоряет вулканизацию в

~2 раза благодаря тому, что она происходит интенсивно по всей глубине, в то время как в тепловом поле вулканизация начинается с поверхности и развитие ее в глубинных слоях зависит от времени прогрева. При т-ре излучающих поверхностей 460—530° (т-ра поверхности ткани 180—200°) и расстоянии между излучателями 80 *мм*, вулканизация ткани в зависимости от конструкции и толщины слоя достигается за 10—40 сек. Спроектирован и изготовлен промышленный агрегат для вулканизации ИК-лучами, установленный в настоящее время на з-де «Каучук». Агрегат состоит из раскаточного устройства, узла сшивки ткани, компенсатора, вулканизационной камеры, снабженной трубчатыми излучателями, закаточного устройства и пульта управления, оснащенного аппаратурой для измерения, записи и автоматич. регулирования т-ры. Габариты агрегата 8500 × 2360 × 4200 *мм*. Производительность при продолжительности вулканизации в 20 сек. составляет 27 000 *м/сутки*. Р. Торнер

38241. **Исследование обогревательных систем индивидуальных вулканизаторов для покрышек. Гельперин Н. И., Сергеева В. А.,** Каучук и резина, 1957, № 9, 22—27

Исследование проводили на тепловой станции, питающей паром два сдвоенных индивидуальных вулканизатора диам. 114 *см*. Расход греющего пара определяли камерной диафрагмой с отверстием 24,7 *мм*, установленной в подводящем трубопроводе, диам. 50,8 *мм*. Расход острого пара определяли непосредственно по кол-ву отходящего конденсата. Кол-во вторичного пара определяли по разности между кол-вом греющего пара и острого. Измерения проводили 2—2,5 часа. Система с рециркуляцией пара более эффективна, чем тупиковая, вследствие увеличения скорости стока конденсата за счет понижения давления на всасывающей стороне инжектора. Увеличение скорости пара в обогревающих каналах приводит также к росту числа Рейнольдса и улучшению условий теплопередачи в форме. Установлена зависимость между суммарным коэф. потерь кинетич. энергии φ и величинами h_1 — адиабатич. перепада тепла инжектирующего пара при его истечении в камеру смешения и h_2 — адиабатич. перепада тепла при сжатии смеси пара в диффузоре инжектора: $\varphi = 0{,}518\,(h_1/h_2)^{-0{,}2335}$. Низкий коэф. полезного действия инжектора, установленного на вулканизационных прессах (6%), объясняется его конструктивным несовершенством и плохим качеством изготовления.

Р. Торнер

38242. **Регенератная промышленность. Бойлс, Салливан** (The rubber reclaiming industry. Boyles Robert M., Sullivan D. J.), Chem. in Canada, 1957, 9, № 10, 64, 66, 68 (англ.)

Резина и волокнистые материалы в процессе регенерации механически разделяют при помощи центробежной силы и тока воздуха в воздушном сепараторе Sturtevant. Этот способ обеспечивает получение высококачеств. регенерата и позволяет использовать волокнистое в-во регенерируемого сырья. Размеры сепараторов 90—450 *см*, производительность до ~100 *т* в час. Приведено описание технологич. процесса регенерирования сырья из шин с применением указанных сепараторов. Л. Золотаревская

38243. **Анализ натурального и синтетического каучука методом инфракрасной спектроскопии (Метод пиролиза). Танака, Кано, Хигаси** (Tanaka T., Kano H., Higashi H.), Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1957, **30**, № 10, 762—767, 820 (японск.; рез. англ.)

Методом ИК-спектроскопии продуктов пиролиза смесей НК-бутилкаучук и НК-GR-S определяют содержание каучуков в смесях. Ошибка ± 3%. Приведены калибровочные кривые для обеих смесей. В. К.

38244 Д. **Скоростное смешение резин как фактор интенсификации производственного процесса. Приклонская Н. В.** Автореф. дис. канд. техн. н., Моск. ин-т тонкой хим. технол., М., 1957

38245 С. **Сырье для резиновой промышленности. Двуокись титана — анатаз — для резиновой промышленности** (Matières premières. Pour l'industrie du caoutchouc. Dioxyde de titane — type anatase — pour l'industrie du caoutchouc). Франц. стандарт Т 45-001, 1957 (франц.)

38246 П. **Способ изготовления маловязкого концентрированного латекса. Юрейнек, Сонненфелд** (Process for production of low viscosity high solids latex. Uraneck Carl A., Sonnenfeld Richard J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2761853, 4.09.56

Эмульсию, содержащую 10—50% общего кол-ва диенового мономера (М) и 15—80 вес. ч. H_2O на 100 вес. ч. М, катализатор, активатор и регулятор полимеризации, полимеризуют до конверсии 25—75% в присутствии почти всей водн. фазы. С остальной частью воды вводят оставшийся М с соответствующим кол-вом катализатора, активатора и регулятора и продолжают полимеризацию до конверсии ⩾75%. Т-ра полимеризации от —40 до +70°. Пример: Полимеризуют на 1-й стадии бутадиен и стирол в соотношении 70 : 30 с последующим введением такого же кол-ва М. Получают 58%-ный латекс с вязкостью 650 *спуаз*.

И. Шмурак

38247 П. **Способ и оборудование для получения латексной губки. Талалай** (Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von Schaumgummi. Talalay Anselm). Пат. ФРГ 965662, 13.06.57

Вспененную латексную смесь замораживают в форме, куда подают коагулянт (напр. водн. р-р $CaCl_2$) с т-рой замерзания более низкой, чем у смеси. Форму постепенно нагревают до ~20°, пока не оттает по крайней мере часть замороженной пены, а затем до т-ры вулканизации. Перед выгрузкой губку охлаждают до ~20°. Охлаждение и нагревание формы осуществляют теплоносителем (напр. водн. р-ром этиленгликоля), поступающим в полые стенки формы из емкостей, поддерживаемых при соответствующей т-ре.

И. Шмурак

38248 П. **Латексная губка, содержащая щелочную соль перфтормонокарбоновой кислоты. Эккерт** (Latex foam sponge containing an alkali salt of perfluoromonocarboxylic acid. Eckert Charles F.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2761001, 28.08.56

Для стабилизации латексной пены применяют щел. соли перфтормонокарбоновой к-ты алифатич. ряда с 8—18 атомами С. Пример: В смесь на основе латекса GR-S вводят (в вес. ч.) перфторкаприлат NH_4 0,2—1, растворимое мыло жирной к-ты 0,5—5, Na_2SiF_6 0,5—5. И. Шмурак

38249 П. **Каучук, пластицированный в присутствии Zn-солей ароматических меркаптанов, хлорированных в ядре. Бом** (Rubber plasticized with zinc salts of nuclear chlorinated aromatic mercaptans. Baum Arthur A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2770604, 13.11.56

НК, полибутадиеновый или бутадиенстирольный каучук пластицируют на вальцах или в закрытом смесителе при 100—200° в присутствии 0,05—5 вес. % Zn-соли ароматич. меркаптана. Последний имеет 6—12 атомов С и 3—5 атомов Cl в ароматич. ядре (напр., трихлорфенил-, трихлорксилил-, пентахлорфенил-, тетрахлорфенилмеркаптан, трихлортиокрезол,

трихлор-α и β-тионафтолы). Продукт не токсичен, не имеет запаха. Для ускорения пластикации вместе с указанными в-вами можно вводить дитиокарбаматы или алкилксанаты Ni. В. Кулезнев

38250 П. **Пластикация каучуков. Дейвис** (Softening of rubbers. Davis Arnold R.) [American Cyanamid Co.]. Пат США 2762779, 11.09.56

Диациламинодифенилдисульфид ($RCONHC_6H_4S-)_2$, где R — алкил с 2—12 атомами C или арил с 6—12 атомами C (преимущественно изопропил, бутил, фенил) вводят в натуральный или синтетич. латекс в качестве агента термопластикации в виде 50%-ной водн. дисперсии, не оказывающей вредного физиологич. действия. Диспергируемая смесь состоит из 95—96,5% агента пластикации, проходящего через сито 150 меш, 2,5—3,5% растворимой в воде смеси диспергатора (Д) и смачивающего в-ва (СВ) и 1,0—1,5% набухающего в воде бентонита, проходящих через сито 75 меш. Соотношение Д и СВ от 5 : 1 до 30 : 1. Д — растворимая соль полимеризованной алкилнафталинсульфокислоты, СВ — алкилсульфосукцинат, сульфированная жирная к-та или неполимеризованная алкилнафталинсульфокислота. Указанную смесь приготовляют на ситах перемешиванием струей воздуха или другим методом и всыпают в воду при перемешивании. Пластикатора (в % на каучук) в НК вводят 0,025—0,5, в акрилнитрильный каучук 3—5, в бутадиенстирольный 1—3. В. Кулезнев

38251 П. **Способ получения эластичных материалов. Зон** (Verfahren zur Herstellung elastischer Materialien. Sohn August-Wilhelm) [Zellstofffabrik Waldhof]. Пат. ФРГ 963191, 2.05.57

По пат. ФРГ 877669 (РЖХим, 1955, 50440) эластичные материалы из НК, СК, поливинилхлорида или их смесей получают при смешении с лигносульфоновыми компонентами сульфитных щелоков (I). Согласно настоящему патенту в качестве I применяют продукты, содержащие химически связанный Zn, получающиеся при обработке сульфитных щелоков, полученных по кальциевому методу Zn-солями, осаждающими Ca, напр. сульфатом, карбонатом или оксалатом Zn. Подобные продукты получают также фракционированным осаждением I и обработкой одной или нескольких фракций с образованием Zn-солей лигносульфоновых к-т. Перед введением их в эластомер к ним добавляют мягчители или пластификаторы, напр., минер. масла, предпочтительно с высоким содержанием непредельных составных частей, натуральные или синтетич. жиры и жирные к-ты, в особенности смеси жирных к-т, получаемых из дрожжей. М. Монастырская

См. также: Хлоркаучук 36601. Гидрохлорид каучука 38083. Полимеризация 38487. Бутадиен, получение 36090, 36091. Растворимость в воде 35617. Бутадиеновый каучук 38489. Изопреновый каучук, действие высоких давлений 38497. Бутадиенстирольный каучук 38104. Нитрильный каучук 38032. Каучукоподобные сополимеры 38107. Пластификаторы из изомеров ГХЦГ 37297. Ускорители вулканизации 37133. Корд вискозный 38263. Искусственная кожа 38463. Кабельная изоляция 38096. Изделия без шва 38045. Гуттаперча 38519

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

38252. **Химия высокомолекулярных веществ. Синтетические волокна. Цудзи, Мори,** Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 3, 14—19 (японск.)
Обзор за 1955 г. Библ. 110 назв.

38253. **Экономика промышленности химических волокон. Хосино,** Касэн гэппо, Japan Synth. Text. Monthly, 1956, 9, № 3, 45—47, 53 (японск.)

38254. **Современное состояние и тенденция развития в области модернизации промышленности синтетического волокна. Окамото,** Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 1, 50—53 (японск.)

38255. **Изучение полиакрилонитрила. Сообщение 3. Термическое разложение полиакрилонитрила (выделение аммиака). Нагао, Утида, Ямагути,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 940—943 (японск.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим., 1958, 13393) изучено термич. разложение полиакрилонитрила (I) в виде порошка, волокна и пленок в токе N_2 или воздуха и сравнено с термич. разложением овечьей шерсти и шелка в тех же условиях. При нагревании I выше 200° наряду с HCN выделяется NH_3, кол-во которого возрастает с увеличением т-ры; легче всего разлагается с выделением NH_3 порошок I. При разложении в токе N_2 увеличение кол-ва HCN сопровождается увеличением в равной степени кол-ва NH_3. При разложении I в токе воздуха нет прямой связи между кол-вами выделяющихся HCN и NH_3; кол-во NH_3 при прочих равных условиях меньше, чем при нагревании в токе N_2. При термич. разложении различных материалов кол-во выделяющихся NH_3 и HCN увеличиваются в порядке орлон, шелк, овечья шерсть. Л. Яновская

38256. **Замасливатели для синтетических волокон. Ода** (Oda R.), Касэн гэппо, Japan Synth. Text. Monthly, 1956, 9, № 6, 36—38 (японск.)

38257. **Синтетические текстильные волокна. Киррет** (Sünteetilised tekstiilkindained. Kirret O.), Tehnika ja tootmine, 1957, 1, № 2, 15—16 (эст.)

38258. **Новые данные в области изготовления и применения синтетических волокон. Ким Тхэ Хва,** Квахак-ка кисуль, 1955, № 6, 31—39 (кор.)

38259. **Применение поливинилацетата в текстильной промышленности. Сасаки,** Дзюси како, Resin Finish. and Applic., 1957, 6, № 2, 10—16 (японск.)

38260. **Производство винилона. Охара,** Сэнъи гэппо, 1957, 14, № 1, 7—8 (японск.)

38261. **Винилон. Обината,** Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 3, 36—41 (японск.)

38262. **Виды полиамидных волокон. Хосино,** Касэн гэппо, Japan Synth. Text. Monthly, 1956, 9, № 5, 16—21 (японск.)

Приведена история развития, таблица марочных названий и фирм, выпускающих различные виды полиамидных волокон. В. Деревицкая

38263. **Проблемы, связанные с изготовлением вискозного корда. Мукояма** (Mukoyama S.), Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1956, 11, № 4, 166—177 (японск.)
Обзор. Библ. 98 назв. Э. Т.

38264. **Электрооборудование и автоматическое управление на заводах химических волокон. Мидзусима,** Дэнки кэйсан, 1957, 25, № 9, 1522—1529 (японск.)

38265. **Вопросы фотохимической деструкции волокон. Кудзирап** (Kujirai Chugo), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, № 11, 662—672 (японск.)
Обзор. Библ. 27 назв. Э. Т.

38266. **Зависимость окрашиваемости синтетического волокна от его строения. Йоситакэ,** Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 8, 599—603 (японск.)

38267. **Свойства новых синтетических волокон. Цудзи,** Касэн гэппо, Japan Synth. Text. Monthly, 1956, 9, № 5, 22—27 (японск.)

Приведены физ.-мех. свойства различных искусств.

(вискозного, ацетатного, триацетатного) и синтетич. (полиамидных, полиэфирных, полиакрилонитрильных, поливинилхлоридных и др.) волокон. В. Деревицкая

38268. **Набухание и растворение волокон. Зоркин** (Quellen und Lösen von Fasern. Sorkin M.), Textil-Rundschau, 1957, 12, № 6, 323—333 (нем.)

Излагаются теоретич. принципы подбора р-рителей и в-в, вызывающих набухание, для природных и хим. волокон. Можно рассчитать гидрофильность или гидрофобность волокна или р-рителя по числу кислородных атомов или CH_2-групп в молекуле. Каждый атом O оценивается числом —30, каждая CH_2-группа числом +10. Р-ритель или волокно обладают гидрофобными свойствами, если при вычислении получается положительное число, и гидрофильными свойствами при отрицательном значении вычисленной константы. Растворимость волокна в заданном р-рителе тем лучше, чем ближе друг к другу константы, вычисленные для обоих в-в. Так, напр., «процент гидрофильности» полиэтилена равняется 0, для терилена 30%, для найлона 40%, для целлюлозы ~70%. Приводятся аналогичные данные для различных р-рителей. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 23450. А. Пакшвер

38269. **Кратность вытягивания и усадка волокон из поливинилового спирта. Фуруя,** Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, 13, № 8, 528—532 (японск.; рез. англ.)

Изучены условия вытягивания изотропного волокна из поливинилового спирта в различных условиях (глицерин при 80° и 120°, р-р $ZnSO_4$ и Na_2SO_4 при 80°). Определены разрывная прочность, удлинение и усадка в воде при различных т-рах для волокон, растянутых в 2—6 раз. Одновременно измерялись т-ра размягчения и т-ра растворения. При т-ре размягчения модуль Юнга резко уменьшается. Усадка при т-ре растворения равняется фактич. растяжению во время вытягивания. А. Пакшвер

38270. **Влияние температуры на пластическое удлинение моноволокна из найлона-6 на воздухе и в воде. Судзуки, Уэниси** (Suzuki Akira, Venishi Sumiyasu.), Гифу дайгаку когакубу кэнкю хококу, Res. Repts Fac. Engng Gifu Prefect. Univ., 1957, № 7, 55—59 (японск.; рез. англ.)

Приведены эксперим. кривые, характеризующие удлинение моноволокна (13,7 денье) под нагрузкой 3,0; 8,0 и 30 *г* на воздухе и в воде при различных т-рах. Из кривых, построенных в координатах «скорость приращения длины (в процентах), время (в минутах)»,— видно, что увеличение длины моноволокна зависит от скорости растяжения и т-ры, а также от нагрузки на волокно. При растяжении моноволокна в среде нагретого воздуха кривая «нагрузка — удлинение» при т-рах 20—100° не отличается от обычных кривых подобного рода, при т-рах 100—120° наблюдаются отклонения от обычной формы кривых, а при 180° начинается течение волокна и обрыв. При испытании волокон в воде при т-рах > 60° наблюдается усадка вместо удлинения волокна. А. Пакшвер

38271. **Изучение вопросов, связанных с пониженной степенью набухания искусственного шелка. 3. Уменьшение степени набухания в результате термообработки. Ядзава, Окадзима,** Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 7, 512—514 (японск.)

Вискозную целлюлозу обрабатывают горячим воздухом или паром при 150—190° в течение различных интервалов времени до 60 мин. в стальной трубке при натяжении или в свободном состоянии. Степень набухания волокон, прошедших термообработку, выражали отношением веса смоченного образца к весу сухого образца. Наиболее эффективное понижение степени набухания достигается термообработкой при 150—180° в течение 15 мин. или при 190° в течение 3 мин., но при этом наблюдалось заметное разрушение волокон. Части 1 и 2 см. РЖХим, 1957, 17464.
Э. Тукачинская

38272. **Свойства смеси волокон. 1. Гигроскопические свойства смеси природных и синтетических волокон. Уцуми, Огава,** Гифу дайгаку когакубу кэнкю хококу, Res. Repts Fac. Engng Gifu Prefect. Univ., 1955, № 5, 83—87 (японск.; рез. англ.)

Получены кривые поглощения влаги с ростом влажности воздуха для смесей различных природных и синтетич. волокон при разных соотношениях волокон в смеси. С ростом влажности воздуха поглощение влаги возрастает нелинейно. Для смеси амилана с вискозным волокном поглощение влаги соответствует рассчитанному из гигроскопичности обоих волокон в чистом виде и содержанию волокон в смеси. Замасливание волокна несколько влияет на его гигроскопичность. А. Пакшвер

38273. **Теоретическое исследование физических свойств текстильных материалов (IB). 3—4. Эластические свойства и механизм переплетения волокон. Киносита,** Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 2, 116—124 (японск.; рез. англ.)

Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 59963.

38274. **Промышленное использование синтетического волокна и развитие его производства. Сунь Цзюнь-ли,** Чжунго фанчжи, 1956, № 24, 1—8 (кит.)

38275. **Объемистая пряжа из орлона. Арроусмит** (High-bulk yarn of «Orlon». Arrowsmith John D.), Text. Mercury and Argus, 1957, 136, № 3554, 847, 849—851 (англ.)

Для получения объемистой пряжи предлагается смешивать в пряже две нитки орлона: одну из подвергнутых большой вытяжке без фиксации и способную значительно усаживаться при обработке кипящей водой (на 17%), а другую из волокон с небольшой усадкой (2%), подвергнутых термообработке. Благодаря такому смешению двух типов орлона пряжа приобретает высокую объемистость и пушистость. Исходное волокно орлон до смешения подвергается вытяжке в 1,58 раз, причем его титр изменяется с 3 до 1,9 *денье*, а прочность повышается с 2,4 до 3,4 *г/денье*. При вытягивании волокно приобретает способность скорее окрашиваться основными красителями. При обработке смешанной пряжи горячей водой фиксированная часть дает очень небольшую усадку, а не фиксированная садится на 17%, благодаря чему пряжа становится пушистой. Рыхлость зависит от содержания в ней волокон обоих видов и от т-ры обработки пряжи. А. Пакшвер

38276. **Успехи в области текстильной переработки полиамидных и полиэфирных волокон. Ричардсон, Стэнли, Хеккерт** (Recent progress in polyamide and polyester fibers. Richardson G. M., Stanley H. E., Heckert W. W.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1957, 67, № 11, 910—931 (англ.)

Обзор новых областей применения синтетич. волокон. Особое внимание обращено на изготовление пушистой пряжи типа Хеланка, на термофиксацию волокон, изготовление ковров и смеску найлона или дакрона с хлопком. Для создания пушистой пряжи необходимо смешивать в одной нити волокна с разной степенью усадки при последующих тепловых обработках, т. е. волокна, подвергавшиеся различной термофиксации. Для улучшения качества ковров применяются найлоновые штапельные волокна 15 денье со спец. поперечным сечением, при отделке изделий из синтетич. волокон необходимо обратить особое внимание на термообработку. А. Пакшвер

38277. Применение полиэфирных волокон для изготовления технических тканей (Polyesterfasern für technische Gewebe. K. H.), Wäscherei-Techn. und -Chem., 1957, 10, № 10, 704 (нем.)

Новые синтетич. волокна находят широкое применение при выработке технич. тканей различного назначения, в том числе и применяемых в прачечных (покрытия и подкладки при каландрировании, прессовании, утюжке). Если ткани из шерсти после 625 час. эксплуатации теряют 60% исходной прочности, то при замене шерсти териленом соответствующий показатель уменьшается до 22%. А. Матецкий

38278 П. Метод парового прядения волокна. Икома, Мурои, Ониси, Фукусима [Когё Гидзюцуинтё]. Японск. пат. 3613, 28.05.55

Принцип прядения основан на том, что в прядильной шахте одновременно находятся пары р-рителя и коагулирующего в-ва. Прядильный р-р подается через фильеру, расположенную в верхней части шахты. Из нити при прохождении через шахту испаряется р-ритель, а пары коагулирующего в-ва конденсируются на ней. Сформованное волокно выходит через нижнее отверстие шахты. Напр., из 30%-ного р-ра поливинилхлорида (степень полимеризации 1200) в окиси мезитила (т-ра 80°) формуют волокно по указанному методу. В качестве коагулянта применяют CH_3OH. Диаметр отверстий фильеры 0,2 *мм*, высота шахты 1 *м*, ширина 5 *см*. Ким Хван

38279 П. Способ сухого прядения синтетических волокон. Сиба [Тэйкоку Дзиндзо Кэнси Кабусики Кайся]. Японск. пат. 1961, 24.03.55

Для удаления паров р-рителя в прядильную шахту подают в виде брызг холодную воду, которая конденсирует пары р-рителя и снижает т-ру в нижней части шахты. Для того чтобы избежать колебательных движений нити в шахте, скорость подачи распыляемой воды доводят до 100 *м/мин*. Способ распыления воды особенно пригоден для конденсации смешанных паров, один из компонентов которой не смешивается с водой, напр. смеси CH_2Cl_2, CS_2 или C_6H_6 с $(CH_3)_2CO$ или спиртом. В этом случае конденсат разделяется на два слоя и может быть после разделения сразу же использован. Воздух или другой газ подогревают снаружи паром и подают в шахту снизу в нагретом состоянии. Напр., прядильный р-р, содержащий 23 ч. поливинилхлорида и 77 ч. р-рителя (смесь 8 ч. $(CH_3)_2CO$ и 12 ч. C_6H_6), подают в шахту через фильеры с 30 отверстиями (диам. 0,08 *мм*) со скоростью 16,8 *мл/мин*. В шахте циркулирует воздух при 80°. Скорость прядения 85 *м/мин*. Титр волокна 12 денье, прочность 0,8 *г/денье*, удлинение 140%. После вытягивания в 6,5 раз нить имеет прочность 2,0 *г/денье* и удлинение 20%. В нижней части шахты происходит конденсация в токе подаваемой воды (6 *мл/мин*) и воздух выходит из шахты с т-рой 13°. Конденсат разделяется на водн. и бензольный слой, а воздух дополнительно охлаждают до 0° и после отделения воды, $(CH_3)_2CO$ и C_6H_6 вновь возвращают в подогреватель и затем в шахту при 90—100°. При этом удается регенерировать 93% р-рителя. Ким Хван

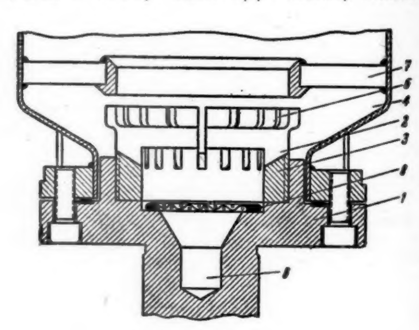
38280 П. Способ получения прядильных растворов полиакрилонитрила. Эльснер, Зябицкий (Sposób otrzymywania roztworów przędzalniczych poliakrylonitrylu. Elsner Otto, Ziabicki Andrzej) [Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych]. Польск. пат. 38834, 10.05.56

Прядильные р-ры полиакрилонитрила (I) с пониженной вязкостью получают растворением I в смеси, состоящей из 80—99,9% диметилформамида (II) и 0,1—20% воды. Растворение необходимо вести через стадию гомогенизации при 0—40° с последующим нагреванием при 50—130°. Напр., к р-ру, содержащему 4,25 вес. ч. воды и 80,75 вес. ч. II, добавляют при перемешивании 15 вес. ч. I с мол. в. 127 500. После 30 мин. гомогенизации при ~20° суспензию нагревают в течение 60 мин. при 80°. Вязкость полученного светло-желтого прозрачного р-ра при 80° 67,8 *пуаз*. Вязкость р-ра, приготовленного на 100%-ном II при той же т-ре, 642 *пуаз*. Э. Натхан

38281 П. Способ и устройство для получения искусственных нитей из растворимых термопластичных полимеров. Крессуэл (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von künstlichen Fäden aus löslichen thermoplastischen Polymerisations — produkten. Gresswell Arthur) [American Cyanamid Co.]. Пат. ФРГ 942018, 26.04.56

В доп. к пат. ФРГ 940670 (РЖХим, 1958, 23459) применяемый полимер акрилонитрила имеет мол. в. 35 000—300 000 и его р-р в конц. водн. р-ре тиоцианата, способный коагулировать в воде, должен иметь вязкость, по падению шарика, в пределах 10—500 сек. Сформованную нить обрабатывают во время или после вытягивания антистатич. жидкостью, напр. пропускают вытянутую нить через упомянутую жидкость (соль гуанилмочевины или гуанидина и алифатич. моноэфира H_2SO_4) при т-ре ~40—70°. Обработанную нить высушивают, пропуская ее непрерывно по спиралевидному пути (напр., вокруг вращающихся барабанов, оси которых взаимно немного наклонены), так, чтобы хотя бы часть продвигающихся спиралей нити приходила в соприкосновение с нагретой (преимущественно до 40—200°) поверхностью. Благодаря антистатистич. обработке предотвращается закручивание нитей и их спутывание. Обработку производят в ванне, в которую вмонтирован V-образный желоб с отверстиями по всей длине. Антистатистич. жидкость поступает через трубопровод в нижнюю часть ванны, проходит через отверстия в желоб, по которому стекает в обе стороны в сборники, находящиеся с обоих концов ванны и образованные углублениями в ее дне. Из сборников жидкость после подогрева вновь возвращается в ванну. Нить поступает в ванну через U-образное отверстие в торцевой стенке, проходит через жидкость, протекающую по желобу, выходит через аналогичное отверстие в противоположной стенке и поступает на вышеописанное сушильное устройство. М. Альбам

38282 П. Установка для прядения изделий из расплава. Эм (Vorrichtung zum Schmelzspinnen von künstlichen Formgebilden nach dem Rostspinnverfahren. Oehm Fritz). Пат. ГДР 12845, 7.03.57



Патентуется конструкция установки для плавления полиамидов, полиэфиров и других линейных полимеров, состоящая из плавильной чаши и насосного блока, заключенных в обогревающее устройство. Установка отличается тем, что решетка, выполненная в виде массивного тела с щелями для прохождения

плава, обогревается путем теплопередачи от насосного блока и (или) от плавильной чаши. Решетка *2* крепится к насосному блоку *1* с помощью резьбового соединения *3*. Крошка подается на решетку, находящуюся в плавильной чаше *4*, и расплав через щели *5* попадает в воронку *6*, откуда идет к насосикам. В верхней части чаши приварена вторая решетка, состоящая из стержней, которые направляют нерасплавленную смолу на плавильную решетку. Между решеткой и насосным блоком устанавливается сетка *8*. Из-за отсутствия коммуникаций для обогрева решетки уменьшается загазованность цеха, облегчается кондиционирование воздуха, значительно упрощается ремонт. С. Савина

38283 П. **Способ и устройство для непрерывного, ступенчатого вытягивания нитей бесконечной длины из органических полимеров. Фридерих** (Verfahren und Vorrichtung zum kontiunierlichen, stufenweisen Verstrechken endloser Fäden aus organischen Hochpolymeren. Friederich Alfred) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 943191, 17.05.56

Предварительно вытянутую в сухом состоянии при низкой т-ре нить после снятия напряжения пропускают через жидкость, вызывающую ее набухание, и, после удаления из нити избытка этой жидкости, вновь вытягивают при повышенной т-ре. Т-ра жидкости, через которую проходит нить в свободном состоянии, должна быть больше т-ры нити на первой ступени вытяжки и меньше т-ры нити на второй ступени вытяжки. Набухание нити в свободном состоянии и последующее вытягивание при повышенной т-ре могут быть повторены несколько раз. Напр., нить из поли-ε-капроамида проходит вокруг пары питающих валиков (скорость 30 *м/мин*), предварительно огибая обрезиненный валик, прижатый под действием рычага с грузом к первому из питающих валиков, затем вытягивается в 4,5 раза под напряжением, вызываемым другой парой валиков (скорость 135 *м/мин*). На втором валике нить также прижимается обрезиненным валиком и, огибая его и холостой валик, частично опущенный в ванну, проходит в последнюю, где набухает в нагретой до 90° воде, содержащей 0,2% смачивателя; при выходе из ванны нить затягивается в зазор между приводным и обрезиненным прижимным валиком со скоростью 105 *м/мин*; этим обеспечивается отсутствие напряжения нити при прохождении через ванну. Затем нить проходит над выпуклой, обогреваемой электричеством поверхностью, где после испарения жидкости нагревается до 180° и одновременно вытягивается под действием следующей пары валиков (скорость 125 *м/мин*). Отдельные пары валиков так связаны между собой, что при изменении общей скорости растяжения отношение их окружных и линейных скоростей не изменяется. М. Альбам

38284 П. **Способ ворсования и матирования нитей из полиэтилентерефталата. Зиггель** (Verfahren zum Aufrauhen und Mattieren zum Fäden aus Polyäthylenterephthalaten. Siggel Erhard) [Vereinigte Glantzstoff Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 961288, 4.04.57

Свежесформованные нити из полиэтилентерефталата, содержащие р-ритель, после небольшого пути по воздуху, проходят ванну, содержащую холодную органич. жидкость, как CCl_4, $(CH_3)_2CO$, тетрагидронафталин, не действующие на нить, но вымывающие р-ритель, который полностью удаляется при последующей обработке водяным паром, причем нити становятся матовыми и ворсистыми. Напр., формуют волокно из полиэтилентерефталата, который содержит 10% α-метилнафталина, по известному способу прядения из расплава и еще теплые, содержащие р-ритель нити после прохождения короткого расстояния по воздуху, ~10 *см*, пропускают через ванну, содержащую холодный CCl_4. По выходе из ванны нити наматываются известным образом и сильно вытягиваются. Намотанные на перфорированные вальцы и вытянутые нити подвергаются обработке водяным паром с т-рой 130°, при этом из нити удаляется остаток р-рителя. Благодаря этому нить получается матированной и ворсистой. Р. Нейман

38285 П. **Способ приготовления вискозы, пригодной для производства искусственных волокон. Торке, Маттес** (Verfahren zur Herstellung einer für die Kunstfasererzeugung geeigneten Viskose. Torke Erich, Matthaes Werner) [Phrix-Werke Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 959367, 7.03.57

Для получения хорошо фильтрующейся вискозы (РЖХим, 1958, 9978) с нормальным содержанием целлюлозы (I) и щелочи и отношением щелочи к I < 1 после замочки рассчитанным кол-вом щелочи и деполимеризации щел. I без отжима сульфидируется в течение 40—90 мин. при 25—35° и затем при охлаждении растворяется. Все процессы осуществляются в одном аппарате типа смесителя или горизонтальной мешалки с хорошо пригнанными к стенкам лопастями. Напр. 75 *кг* предварительно грубо измельченной сосновой сульфитной вискозной I (содержание α-I 88,5%, степень полимеризации 720—880) загружаются в течение 10 мин. в горизонтальную мешалку, емк. 1 $м^3$, охлаждаемую рассолом и содержащую 185 *л* р-ра NaOH (320 *г/л*) при 56°. I обрабатывается щелочью и деполимеризуется при работающей мешалке в течение 2 час. при 50°. Затем щел. I (содержание α-I 19,85%) охлаждается в течение 45 мин. до 32°, при дальнейшем охлаждении сульфидируется 25 мин. с 40% CS_2 (на α-I) и при продолжающемся охлаждении с добавкой воды в течение 40 мин. растворяется до вискозы. При этом добавка растворяющей воды производится таким образом, что в первые 10 мин. добавляется 1/9 всего кол-ва воды, в следующие 15 мин. — 1/3 остатка воды и в последние 15 мин.— 2/3 этого остатка. Общее кол-во воды для растворения составило 480 *л*; кол-во примененного CS_2 22,5 *л*. Вискоза содержит 8% I, 7% NaOH, вязкость 45 сек. Р. Нейман

38286 П. **Способ производства окрашенных изделий из регенерированной целлюлозы. Коль, Банза, Поппе** (Verfahren zur Herstellung von gefärbten Gebilden aus regenerierter Cellulose. Kohl Christoph, Bansa August, Poppe Hubert) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 966067, 4.07.57

Крашение вискозных волокон путем добавки в вискозу окрашенных органич. и неорганич. пигментов или малорастворимых лейкосоединений кубовых, сернистых и других красителей связано с затруднениями в произв-ве и возможным снижением качества продукции. Предлагаемый способ крашения имеет то преимущество, что с вискозой замешиваются растворимые в воде, не восстановленные сернистые красители и в результате обычного процесса прядения вискозы формуется уже окрашенное волокно. Напр., некоторое кол-во иммедиал-прямого-синего RL (Шультц, Таблицы красителей, 7-е издание, том 1, № 1078, стр. 468), соответствующее 100 *г* сухой пасты, в виде примерно 50%-ной пасты, замешивается с 100 *мл* воды и 57 *г* Na_2SO_4 при ~20° и подсушивается в открытом шкафе при 80°. При этом краситель приобретает необходимую растворимость в воде. 1000 *г* вискозы, соответствующие 85 *г* целлюлозы, замешивают в течение 0,5 часа при ~20° с 85 *мл* 3%-ного (по объему) водн. р-ра красителя, обработанного указанным методом. Затем из вискозы формуют волокно обычным способом. В кислой осадительной ванне образуется окрашенная слабо желто-оливковая

нить, которая при последующих обработках водой, разб. щелочью, разб. к-той и после авиважа принимает синюю окраску. Сушка в открытом шкафе при 50—60°. Р. Нейман

38287 П. Метод производства волокон, нитей, пленок и других изделий (Procédé de fabrication de fibres, fils, films et produits analogues) [Soc. Rhodiaceta]. Франц. пат. 1127109, 10.12.56

Предлагается способ ускоренного удаления влаги из волокон, пленок и других изделий, полученных из р-ра ацетилцеллюлозы (I) в CH_3COOH (II), который образуется в результате ацетилирования целлюлозы в присутствии H_2SO_4 как катализатора. Сформованные изделия перед сушкой обрабатывают водяным паром под давлением при т-ре $>100°$. Напр. 13%-ный р-р I в 60,5%-ной II выпрядается после нейтр-ции H_2SO_4 и фильтрации в водн. осадительную ванну, содержащую 25% II. Волокно, вытянутое между роликами, отмытое при $\sim 20°$ водой, циркулирующей противотоком в ванне, и отжатое, содержит 400% воды от веса сухого волокна. Волокно, обработанное в куличах водяным паром в течение 1 мин. при 100°, содержит 215% влаги, в то время как куличи, обработанные паром под давл. 2 и 5 *атм* при соответственно 135 и 160° в течение 2—5 мин., содержат 111 и 86% влаги соответственно. Обработку насыщ. паром можно вести в автоклаве при давл. 6,8 *атм* и т-ре 170°. Физ.-мех. свойства волокна при этом не изменяются. Э. Натхан

38288 П. Способ улучшения природных целлюлозных, искусственных и синтетических волокон, а также их смесей. Новаковский (Sposób udoskonalania włókien celulozowych naturalnych, sztucznych i syntetycznych oraz ich mieszanin. Nowakowski Aleksander). Польск. пат. 36773, 20.01.56

Природные целлюлозные, искусств. (вискозные, белковые, ацетатные) и синтетич. волокна в виде нитей, пряжи, тканей или пленки обрабатывают р-ром или суспензией таких органич. в-в, как полиамиды, модифицированные полиамиды, виниловые полимеры, целлюлоза, белки или их смеси, содержащие в-ва, разлагающиеся с газовыделением, напр. карбонаты. Волокна, отжатые от избытка препарационной ванны, частично высушенные, поступают в кислотную или щел. ванну, где происходит газовыделение и образование пор в пленке на поверхности волокна. Обработанные таким способом волокна имеют матовую, чешуйчатую поверхность. Напр., стилоновое волокно в сухом или набухшем состоянии погружалось на 2—5 мин. в ванну с т-рой 50—75°, содержащую 4% метилольного производного стилона и 1% $NaHCO_3$ в 90%-ном CH_3OH или C_2H_5OH, отжималось центрифугированием, высушивалось и выдерживалось при 20° в течение 1—2 мин. в ванне, содержащей 5%-ный р-р HCl. После повторного центрифугирования, промывки и сушки получено волокно с матовой и пористой поверхностью. Э. Натхан

См. также: Синтетич. полимеры 38024, 38025, 38034. Карбоцепные полимеры 38108. Гетероцепные полимеры 38116, 38120, 38121, 38132, 38492, 38504. Свойства волокон 38376. Применение 38383, 38384, 38386, 38413. Сточные воды 36657. Действие на организм CS_2 36745

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

38289. Положение на целлюлозном рынке и перспективы экономики древесной целлюлозы в Северной Америке. Ритчи (Current pulp situatuion and outlook for wood pulp economy of North America. Ritchie J. L.), Paper Trade J., 1957, 141, № 25, 50—51 (англ.)

Около 23% от потребляемой целлюлозы (Ц) США ввозят из Канады, поставляющей в США $\sim 65\%$ всей вырабатываемой в Канаде Ц. За последний год уровень произ-ва Ц не изменился, спрос на нее увеличился по сравнению с прошлым годом на 6,5%, что вызвало расширение произ-ва. К 1960 г. спрос будет удовлетворен за счет ежегодного увеличения произ-ва на 5%. За четыре года потребление Ц предположительно увеличится на 22,5%. Произ-во Ц за 1955—1957 гг. увеличивалось исключительно за счет произ-ва сульфатной Ц. А. Закощиков

38290. Современная практика работы с водой (на целлюлознобумажном предприятии). Гендерсон (Modern water works practice from the consultant's view. Henderson Angus D.), Tappi, 1956, 39, № 11, A22, A26, A28 (англ.)

Приведены соображения о выборе эффективного способа снабжения водой целлюлозно-бумажных предприятий с учетом технич. и экономич. требований. Рекомендуется повторное использование отработанной воды с предварительной ее обработкой. В лабор. условиях применение коагулянта «Separan» для обработки промышленных сточных вод позволило сократить время коагуляции примерно на 75%. А. Сафьян

38291. Получение бисульфитнокальциевой целлюлозы с высоким выходом. Паточка (Výroba vysokovýtažkovej kalciumbisulfitovej buničiny. Patočka O.), Papír a celulosa, 1957, 12, № 1, 3—6 (чешск.)

Подробно описан новый способ варки целлюлозы из хвойной древесины (Д) или с примесью до 20% лиственной; щепа Д имеет размеры $\leqslant 20—30$ *мм*. Варочная к-та содержит 4% SO_2 и 1% CaO и ее кол-во в котле на 100 $м^3$ составляет 68 $м^3$ при 45°. Варку ведут при 136° и 6 *ат*, заканчивая ее при падении конц-ии SO_2 до 0,4—0,5%. Новый метод сокращает рабочий цикл с 16 до 12 час., повышая выход целлюлозы с 47,5 до 63% и давая до 12% экономии сырья. З. Бобырь

38292. Целлюлоза как сырье для химической промышленности. Кайла (Selluloosa kemiallisen teollisuuden raaka-aineena. Kaila Ermo), Paperi ja puu, 1956, 38, № 9, 451—454, 456 (финск.; рез. англ.)

Рассмотрено использование целлюлозы (Ц) в произ-ве искусств. волокна и пластмасс, отмечено расширение произ-ва ацетат-Ц. За 1956 г. произ-во целлюлозных пластмасс увеличилось на 10%. Имеются патенты, обеспечивающие получение вискозных Ц из твердых пород древесины при высокой т-ре варки и предварительной пропитке древесины. Прочно удерживаемые Ц силикаты удаляют обработкой поверхностно-активными в-вами. Малая реакционная способность Ц после щел. ее обработки обусловливается отсутствием в ней смоляных к-т и фитостеринов. Степень полимеризации, влияющая на поведение Ц, при ее переработке заслуживает бо́льшего внимания. М. Белецкая

38293. Гидромодуль как фактор при нейтральной сульфитной варке целлюлозы. Келлер, Мак-Гаверн (The liquor-to-wood ratio as a variable in neutral sulphite semichemical pulping. Keller E. L., McGovern J. N.), Tappi, 1955, 38, № 9, 568—572 (англ.)

В лабор. опытах изменение гидромодуля в пределах от 5 : 1 до 2 : 1 не оказывало влияния на выход и показатели качества полуцеллюлозы при нейтр. сульфитной варке из осиновой и дубовой древесины различной влажности. М. Элиашберг

38294. Проблема рационального использования тепла и энергии в варочном отделении сульфитноцеллюлозного завода. Секарэ (Discuţii asupra unor prob-

leme de termoenergetică, specifice secției de fierbere a unei fabrici de celuloză sulfit. Secară D. Gh.), Celuloză şi hîrtie, 1956, 5, № 11-12, 328—337 (рум.; рез. русск., нем.)

Рассмотрены вопросы о максим. использовании тепла при варке сульфитной целлюлозы, как-то: при процессах испарения во время варки, регенерации тепла сдувочных газов, об использовании тепла отработанных щелоков путем сжигания и об осуществлении идеальной теплоэнергетич. схемы работы отделения. Внесен ряд практич. предложений. Резюме автора

38295. **Отдувка воздухом двуокиси серы из промывных вод.** Кузьминых И. Н., Бабушкина М. Д., Бабаев Е. В., Крапивин И. Н., Бум. пром-сть, 1957, № 12, 2—5

Для уменьшения потерь SO_2 с промывной водой на з-дах сульфитной целлюлозы предложено вести отдувку (О) SO_2 из вод атмосферным воздухом путем противоточного контактирования в аппаратах с ситчатыми тарелками провального типа из винипласта. Получены данные о скоростях десорбции SO_2 в зависимости от числа тарелок, содержания SO_2 в воде и требуемой степени О. Наиболее интенсивно О происходит на верхней тарелке, где вода содержит наибольшее кол-во SO_2, однако скорость десорбции, отнесенная к единице движущей силы процесса, т. е. коэф. массопередачи K, у всех тарелок по высоте аппарата остается неизменным. Опыты по О из теплой воды показали, что в среднем K можно принять равным $\sim$ 3 *кг* SO_2 на 1 $м^2$ сечения аппарата в час при движущей силе десорбции 1 *мм* рт. ст.; сопротивление тарелки при этом равно 35—40 *мм* вод. ст. Для степени О, равной 90%, с получением 1%-ного газа из воды с т-рой 40°, содержащей 0,4% SO_2, требуется две тарелки с перфорацией диам. 5 *мм* и шагом 12 *мм* при скорости воздуха 0,55 *м/сек*, плотности орошения 14,4 $м^3/м^2$ *час*; получающиеся при этом бедные газы целесообразно использовать для сжигания серы или колчедана. Более экономично процесс проводить с бо́льшим числом тарелок (до 9) и получать газ с высоким содержанием SO_2 (до 3—3,5%); это приводит к уменьшению кол-ва воздуха, сокращению диаметра аппарата, увеличению плотности орошения и требует увеличения живого сечения перфорации тарелки.

А. Ровинский

38296. **Затруднения при переработке, вызываемые смоляными отложениями при варке сульфитной целлюлозы. IV.** Густафссон, Кахила, Линд (Pitch troubles caused by sulphite pulp. IV. Gustafsson Ch., Kahila S., Lindh T.), Paperi ja puu, 1957, 39, № 5, 277—282 (англ.; рез. финск.)

При варке целлюлозы из древесины (Д), долго хранившейся в воде, на металлич. поверхности откладывается значительно больше смолы, чем при варке из Д, хранившейся на земле в течение соответствующего периода времени Окорка Д не имеет особого значения для возникновения смоляных отложений. Хранение Д в течение 6 месяцев на земле достаточно для предупреждения увеличения смоляных отложений при варке Д после дальнейшего пребывания ее в воде в течение 7 месяцев. Если Д была погружена в воду на 7 месяцев, то требуется 12 месяцев хранения на земле, прежде чем кол-во отлагающейся смолы станет таким же, как при варке целлюлозы из Д, хранившейся на земле в течение соответствующего периода времени. При более продолжительном хранении Д в воде (17 или 30 месяцев) кол-во экстрагируемых эфиром из целлюлозы в-в увеличивается. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 20031.

В. Высотская

38297. **Исследования экстрактов из древесины и из сульфитной целлюлозы, полученной из *Picea Excelsa*.** Кахила (Investigations on extract of wood and sulphite pulp made from *Picea Excelsa*. Kahila Seppo K.), Paperi ja puu, 1957, 39, № 2, 35—42, 44 (англ.)

Состав экстрактов из древесины (ЭД) и из эфирных экстрактов из сульфитной целлюлозы (ЭЦ) изменяется в зависимости от способа хранения древесины (Д). Содержание свободных жирных к-т в Д увеличивается при хранении в воде. В сульфитной целлюлозе (Ц) из Д, хранившейся на земле, содержится $\sim$50—60% от кол-ва смол, находившихся в Д, а в Ц из Д, хранившейся в воде, $\sim$70%. Состав ЭЦ не отличается от состава ЭД и состава смол, отлагающихся на медных поверхностях оборудования. В состав жирных к-т Д и еловой сульфитной Ц входят насыщ. к-ты — пальмитиновая, арахиновая, бегоновая к-ты, гекса- и октадекеновые к-ты и др. В медном котле отлагалось большее кол-во смол из Ц, пропитанной свободными жирными к-тами. По-видимому, при образовании смоляных отложений решающую роль играет кол-во свободных жирных к-т в экстрагируемых эфиром в-вах Ц.

В. Высотская

38298. **Механизм щелочной варки целлюлозы.** Хобден (The mechanism of alkaline pulping. Hobden J. F.), Proc. Austral. Paul and Peper Ind. Techn. Assoc., 1956, 10, 99—127. Discuss., 127—131 (англ.)

Проведены варки древесины *Eucalyptus regnans* при 130, 150 и 170° в течение 0,5, 11 и 12 час. с 0,5; 0,25 и 0,1 н. р-ром NaOH. Показано, что т-ра оказывает наибольшее влияние на степень делигнификации, удаление пентозанов (I) и выход целлюлозы (II). При 170° делигнификация почти заканчивалась через 2 часа, при 150° — через 12 час. Наибольшее кол-во II было удалено при повышении т-ры от 150 до 170°. На удаление II влияло общее кол-во использованной щелочи, независимо от ее конц-ии, скорости потока и продолжительности варки. Повышение т-ры с 150 до 170° снижает выход III более, чем варка при 130—150°. Были вычислены и изображены графически соотношения продолжительности р-ций для достижения одного и того же выхода III степени делигнификации и кол-ва удаленных II при различной т-ре. Отсутствие правильности в ходе полученных кривых показывает, что эти р-ции не подчинены ур-нию скорости интегрального порядка. Исследования не привели к установлению точного механизма р-ций.

А. Сафьян

38299. **Варка сульфатной целлюлозы с добавкой дитионита натрия.** Регнфош (Kokning av sulfatmassa med tillsats av natriumditionit. Regnfors L.), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 5, 178—179 (шведск.)

Проведены опыты по выяснению влияния дитионита Na($Na_2S_2O_4$) и его продуктов распада при нагревании — Na_2SO_3 и $Na_2S_2O_3$ на сульфатную варку. При прибавлении к белому щелоку N_2SO_3 (5—20% к сухой древесине) получена масса с несколько большей вязкостью и белизной и с незначительно меньшей прочностью. Прибавление к щелоку Na_2SO_3 (5% к сухой древесине) ухудшало результаты варки. Варка щепы, пропитанной $Na_2S_2O_4$, не показала никакого влияния последнего на варку.

М. Нагорский

38300. **Мероприятия для повышения мощности содового отделения на фабрике Åmotfors Pappersbruk.** Сундхольм, Бек (Åtgärder för att höja kapaciteten på sodahusaggregatet vid Åmotfors Pappersbruk. Sundholm Arnold R., Bäck Max). Paperi ja puu, 1957, 39, № 4a, 217—220 (шведск.; рез. англ.)

Описана реконструкция содового агрегата системы Бабкока — Вилькокса — Томлинсона. При реконструкции производительность установки увеличилась с 65—80 до 110 *т* целлюлозы в сутки. Реконструкция заключалась в изменении устройств для подвода первичного и вторичного воздуха, переделке приспособлений для

обдувки труб, введении охладителя для снижения т-ры перегретого пара с 420 до 300°, и в установке нефтяных форсунок, работающих паром и служащих для разжигания и для дополнительного нагрева котла. Приведены результаты испытаний реконструированного агрегата. М. Нагорский

38301. Периодические химические очистки для поддержания эффективности работы выпарных аппаратов. Мак-Даниэл (Periodic chemical cleanings maintain evaporator efficiency. McDaniel B. H.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1956, **19**, № 2, 90, 92 (англ.)

Для сохранения к. п. д. установок для упаривания черных щелоков сульфатцеллюлозными предприятиями Южной Америки используются периодич. (приблизительно через каждые 2 месяца) очистки выпарной аппаратуры и коммуникаций р-рами к-ты и каустич. соды. Р-ры к-ты и каустич. соды используют поочередно, что резко сокращает время очистки. М. Белецкая

38302. Промывка бурой целлюлозной массы (крафт-целлюлозы) из хвойной древесины. Калхун, Пинео, Уэтерхорн (Brown-stock washing of softwood kraft. Calhoun Thomas B., Pineo Malcomb B., Wetherhorn David), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1957, **20**, № 2, 52, 54; Paper Mill News., 1957, **80**, № 12, 98, 102; Paper Ind., 1957, **38**, № 10, 853, 860, 863 (англ.)

Приведены производственные данные о промывке бурой целлюлозной массы на бумажной ф-ке в Брунсвике и картонной ф-ке в Новой Георгии (США). Ю. Вендельштейн

38303. Оценка эффективности промывных аппаратов для бурой целлюлозной массы. Дедерт, Уотерс (Measuring brown-stock washer effectiveness. Dedert William G., Waters H. K.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1957, **20**, № 2, 44, 46, 48; Paper Mill News, 1957, **80**, № 12, 50, 52, 130; Paper Trade J., 1957, **141**, № 2, 34—37 (англ.)

Рассмотрены способы расчета фактора разбавления черных щелоков промывными водами при использовании вращающихся вакуум-фильтров. Ю. Вендельштейн

38304. Действие хлората на отдельных стадиях хлорирования при отбелке целлюлозы. Хейтман (Effect of chlorate on chlorination stages of pulp bleaching. Heitman Joseph B.), Tappi, 1956, **39**, № 11, 754—757 (англ.)

Большим недостатком метода отбелки целлюлозы (Ц) ClO_2 (I) является взрывоопасность I и сложность установок для получения I. Проведены опыты по хлорированию небеленой древесной Ц хлоратом натрия ($NaClO_3$). Установлено, что добавление небольших кол-в хлората натрия к массе при хлорировании элементарным хлором повышает белизну готовой Ц, увеличивает на 3—4% выход беленой Ц и ее прочность. Отбелку проводили в пять ступеней — хлорирование → → щел. промывка → гипохлоритная отбелка → щел. промывка → окончательная гипохлоритная отбелка. При отбелке сульфатной древесной Ц по указанной схеме, при общем расходе (в % от Ц) 7,5% хлора, 2,5% каустика и 1% гипохлорита натрия, добавление 1% хлората натрия повышало белизну Ц на 5,3%, выход увеличивался в среднем на 4,2%. Ингибирующее действие $NaClO_4$ на окисление Ц хлором было бесспорно установлено. Высказаны соображения о механизме действия хлората. А. Закощиков

38305. Получение целлюлозы из соломы по механически-химическому методу Ароновского. Пустельник, Протекта (Roztwarzanie słomy metodą mechaniczno-chemiczną według Aronovsky'ego. Pustelnik Czesław, Protekta Jerzy), Prace Inst. celul.-papiern., 1957, **6**, № 1, 16—30 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

В лабор. условиях исследовано влияние при варке соломы по методу Ароновского различных факторов — величины гидромодуля, времени и т-ры варки, кол-ва активного NaOH и сульфидности варочного щелока, а также рециркуляции черного щелока на выход и механич. свойства целлюлозы (Ц), степень делигнификации и кол-во отходов при сортировании массы. Оптимальные условия варки: кол-во активной щелочи (в % к сухому в-ву соломы) 10—12%; сульфидность щелока $\geqslant 15\%$; т-ра варки 88—93°, длительность варки 30—60 мин. В полузаводских условиях показана возможность уменьшения гидромодуля с 15 до 9 без ухудшения механич. свойств Ц. В производственных условиях с успехом испытано прибавление получаемой по данному методу соломенной Ц до 50% от общего кол-ва бумажной массы при изготовлении оберточной бумаги (ОБ) и картона (К). За исключением испытаний на число двойных перегибов, ОБ и К удовлетворяли требованиям кондиций. Соломенная Ц, подвергнутая при 3-ступенчатой обработке хлорированием, обработкой щелочью и гипохлоритом, была отбелена до 75% белизны. Потребность в Cl_2 для отбеливания при выходе Ц $\sim$60% составляла $\sim$14% к весу неотбеленной Ц, поглощение NaOH на стадии щел. обработки $\sim$2%. Выход отбеленной Ц $\sim$50% к весу соломы. Отбеленная соломенная Ц обладала достаточной прочностью, допускающей ее использование при изготовлении печатной, писчей и других сортов бумаги. Отбеленная Ц, получаемая в гидропальпере, если учесть ее высокий выход, показывает преимущества метода Ароновского перед обычным. Мех.-хим. метод Ароновского характеризуется высоким выходом Ц с 1 $м^3$ емкости аппаратуры, по сравнению с процессом варки в котле. Преимущества заключаются в большей простоте оборудования. Относительными недостатками метода Ароновского является бóльшее потребление пара, в сравнении с обычным методом и методом Celdecor-Pomilio, и бóльшее потребление энергии и хлора в сравнении с процессом варки в котле. Указанные недостатки компенсируются в значительной степени экономией сырья при более высоком выходе Ц. Резюме автора

38306. О растворах три-(En)-цинкгидроксида, как растворителя для целлюлозы. Йайме, Нейшеффер (Über Tri-(En)-Zink-hydroxydlösungen als Lösungskittel für Cellulose. Jagme Georg, Neuschäffer Karlheinz), Das Papier, 1957, **11**, № 3-4, 47—51 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследованы условия использования для растворения целлюлозы (Ц) р-ра три-(En)-цинкгидроксида (I) — $[Zn(En)_3](OH)_2$, где (En) — этилендиамин. Для приготовления р-ра I применяли основной хлорид цинка (II), полученный осаждением р-ра $ZnCl_2$ р-рами NH_3 или NaOH. Осаждение 5—30%-ных р-ров $ZnCl_2$ при 20 и 90° 2 н. р-ром NH_3 приводит к получению хорошо растворимого в р-ре (En) II, если отношение 2 н. р-ра $NH_3 : ZnCl_2 = 5—6 : 1$. II содержит 56—60 вес.% Zn и 8—13 вес.% Cl, выход 6—7 *г* II из 10 *г* $ZnCl_2$. Оптимальные условия растворения II в р-ре (En) : 0° и $\sim$30 вес.% (En) в р-ре, при этом получали максим. содержание Zn в р-ре 8,25 вес.%. Растворимость в (En) II, полученного при осаждении NaOH, хуже, чем II, полученного при осаждении NH_3. Последующая обработка II разб. р-ром NaOH приводит к уменьшению в нем содержания Cl с 11,4—12,8% до 0,23—0,44%, что повышает растворимость Ц в р-ре I. Растворимость Ц в р-ре I зависит от содержания Zn и (En) в р-ре и повышается с понижением т-ры. Максим. растворимость — 4,17 вес.% Ц в р-ре I (исходная Ц — деструктированный хлопок со степенью полимеризации (СП) 550) получена для р-ра I, содер-

жащего 27,58 вес.% (En) и 6,3 вес.% Zn при —8°. С повышением СП растворимость Ц уменьшается. Р-р I, содержащий 48,7 вес.% (En) и 3,56 вес.% Zn, при 0° растворяет 3,07% Ц с СП 543 (деструктированный хлопок) и только 1,41% Ц с СП 1250 (беленая сульфитная Ц). При осаждении метанолом р-ра I, содержащего Ц, выпадает осадок, в котором отношение $Zn:C_6H_{10}O_5$ составляет 0,408 : 1. Ц в р-рах I сравнительно мало чувствительна к действию кислорода воздуха. Вискозиметрич. измерения р-ров Ц с различной СП в I показали, что константа K_m этих р-ров лежит в пределах $4{,}5$—$5{,}9 \cdot 10^{-4}$. А. Яшунская

38307. **Обработка целлюлозы крепкими растворами щелочи.** Самсел, Суайнхарт (The rayon cellulose method applied to the steeping of pulp in 35, 50, and 73% caustic. Samsel E. P., Swinehart R. W.), Tappi, 1956, **39**, № 12, 889—896 (англ.)

Содержание устойчивой к щелочи (I) целлюлозы (УЩЦ) в целлюлозах (Ц) с высоким содержанием α-целлюлозы увеличивалось с 97% при обработке 10%-ной I до 99,5% при 73%-ной **I**. В вискозной древесной Ц содержание УЩЦ быстро возрастало при повышении конц-ии I с 10 до 35% и медленно (на 1—2%) при дальнейшем увеличении конц-ии I до 73%. Содержание УЩЦ не изменялось при увеличении длительности обработки I с 20 до 60 мин. при любой конц-ии I и т-ре 20—50°, но при 90° для конц-ий I 18 и 21,5% УЩЦ понижалось на 1,5—3,0% и уменьшалось до нуля при более высоких конц-иях **I**. Повышение т-ры с 20 до 50° производило очень слабое увеличение УЩЦ, в некоторых точках между 50 и 90° УЩЦ понижалось для всех конц-ий I, кроме 10 и 73%. Сумма β- и γ-подобных фракций в растворимом в щелочи материале понижалась с увеличением конц-ии I до 35°; β-фракция имела максимум при 10% и минимум — при 35% I, γ-фракция — максимум при 21,5% **I**, с последующим понижением при увеличении конц-ии **I**. Увеличение длительности обработки способствовало превращению большого кол-ва β-подобной фракции в γ-материал. Повышение т-ры обработки с 20 до 50° имело меньший эффект на γ-компонент. При 90° содержание γ-фракции несколько повышалось, а β-фракции понижалось до < 1%. Увеличение конц-ии I и длительности обработки I до 60 мин. и повышение т-ры с 20 до 50° очень мало влияло на вязкость, которая несколько понижалась при обработке 73%-ной **I** при 90°. Отмечено, что остатки УЩЦ после обработки Ц 18 и 12,5%-ной I не растворялись полностью в Cu-этилендиамине (II); были частично нерастворимы в II УЩЦ от обработки 35 и 50%-ной **I**, только при обработке 10% I наблюдалась полная растворимость. Н. Васильев

38308. **Пожелтение беленых целлюлоз. II. Щелочная экстракция веществ, вызывающих пожелтение.** Гирц, Мак-Ферсон (Brightness reversion of bleached pulps. II. Alkali extraction of yellowed material. Giertz Hans Wilhelm, McPherson John), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 3, 93—97 (англ.; рез. шведск., нем.)

Сульфитную целлюлозу (Ц) гипохлоритной отбелки нагревали на воздухе при 110° в течение 40 час. Желтоокрашенные в-ва экстрагировали 10,9%-ным р-ром LiOH в течение 1 часа при комнатной т-ре. Фракции α- и β-целлюлоз были окрашены в белый цвет, р-ры γ-целлюлозы — в темно-оранжевый. Из р-ра γ-целлюлозы выделены неокрашенные фракции высокомолекулярных в-в и в-ва, окрашенные в бурый цвет. Окрашенные продукты имели высокое содержание карбонильных групп и сильно кислую р-цию. При восстановлении Ц борогидридом натрия степень пожелтения Ц при термич. обработке уменьшалась. Возможна связь образования желтой окраски с окислением гемицеллюлоз. Л. М.

38309. **Промышленное использование сульфитных щелоков. Часть 2. Лигносульфонат как диспергирующее средство.** Халль (Sulfitavlutens tekniska användning. Del. 2. Lignosulfonat som dispergeringsmedel. Hall Lars), Svensk papperstidn., 1957, **60**, № 6, 199—210 (шведск.; рез. англ., нем.)

Испытано диспергирующее действие (ДД) лигносульфоната Na, Ca, Mg и NH_4 в сравнении с ДД фосфатов натрия. ДД испытывалось на пигментах: молотом известняке и осажденном $CaCO_3$, анатасе, рутиле и каолине. ДД определяли по вязкости суспензий, по седиментации, по определению заряда и размеров частиц. Все испытанные пигменты диспергировались лигносульфонатами, за исключением анатаса. ДД сульфоната натрия сходно с действием гексаметафосфата Na. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 78496. М. Нагорский

38310. **Применение ионного обмена для очистки отработанных сульфитных щелоков.** Сарнецкий (Zastosowanie wyminiaczy jonowych do oczyszczania ługów posiarczynowych. Sarnecki Kazimierz), Przegl. papiern., 1956, **12**, № 11, 345—347 (польск.)

Ионообменную очистку сульфитных щелоков (Щ) при получении дубильных в-в применяют в ряде стран (Австрия, Норвегия, Германия). Ионообменным в-вом служит сульфоуголь Zeo-Karb; возможно применение лигносульфоновой к-ты. Ионообменную камеру изготовляют из нержавеющей стали. Щ обрабатывают при т-ре 80°, достигая 100%-ного удаления солей Ca. На ионообменных установках с применением различных смол может быть достигнуто обеззоливание Щ. Библ. 19 назв. Е. Гурвич

38311. **Техника применения цветной фотографии при микроскопическом анализе целлюлозосодержащих материалов.** Грин (A rapid technique for producing photomicrographic colour prints. Green H. V.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 7, 131—136 (англ.)

Методика, хим. реагенты и аппаратура для быстрого изготовления цветных микрофотографий целлюлозосодержащих материалов (волокно, бумага, срезы древесины и т. п.). М. Б.

38312. **Об определении длины волокна.** Ильвессало (Kuitupituuden määrityksestä. Ilvessalo Maria-Sisko), Paperi ja puu, 1956, **38**, № 9, 443—449 (финск.; рез. англ.)

Критически рассмотрены существующие методы определения длины волокна. Отмечена неточность термина «средняя длина волокна» и получение несравнимых результатов при ее определении различными методами. Кривые распределения длины волокон, повидимому, являются более точной характеристикой массы, чем простое определение средней длины волокна. Приведены кривые распределения волокон по их длине и средняя длина волокна для целлюлоз из финской березы и сосны. М. Белецкая

38313. **О диаграмме Росса.** Морваи (A Ross- diagramról. Morvay Sándor), Papíripar, 1957, **1**, № 7-8, 133—137 (венг.)

Подробно изложена диаграмма Росса (Д), графически показывающая зависимость между составом растений (лигнином и углеводами), выходом целлюлозы и составом продуктов разложения волокна. Кроме принципиальной Д, приведены Д для сосны, березы, пшеничной и ржаной солом. С. Розенфельд

38314. **Изготовление опытных отливок для определения белизны полностью отбеленной массы.** — (Tillverking ov provark för bestämning av ljuscheten hos helblekta massor.—), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 18, 650—651 (шведск.)

Стандартная пропись Аналитического комитета

Центральной лаборатории целлюлозной промышленности CCA 26 : 25, принятая в 1955 г. в Швеции.

М. Нагорский

38315. **Исследование спектра поглощения гидро- и оксицеллюлозы в инфракрасных лучах.** Кузницкая-Сервова, Северская (Badanie widma absorpcyjnego hydro- i oksycelulozy w podczerwieni. Kuźnicka-Serwowa A., Siewierska S.), Przem. włókienniczy, 1956, **10**, № 12, Bull. Inst. włókiennictwa, 23—24 (польск.)

Описаны преимущества спектрально-хим. анализа целлюлозы при определении степени распада целлюлозы и образования окси- и гидроцеллюлозы.

Е. Гурвич

38316. **Проблемы, связанные с инфицированием древесной массы.** Расселл (Problems concerning the infection of groundwood pulp. Russell P.), World's Paper Trade Rev., 1957, **148**, № 11, 855—856, 858, 863—864, 866, 868, 892 (англ.)

Приведены характеристики и методы распознавания основных микроорганизмов (*P. roqueforti* и *Basidiomycetes)*, вызывающих порчу древесной массы; рассмотрено воздействие на них фунгицидов. Указано, что фенилацетат ртути (I) инактивируется грибами и устойчивыми к ядам бактериями в течение 48 час. и что необходимо изыскание более эффективных антисептиков. Подробно изложены эксперим. исследования с применением I.

А. Сафьян

38317. **Критическое обсуждение аналитических методов определения меркаптана и соединений серы.** Коломбо, Корбетта, Пиротта, Сартори (Critical discussion on the analytical methods for mercaptan and sulphur compounds. Colombo Petro, Corbeta Davide, Pirotta Alessandro, Sartori Alberto), Tappi, 1957, **40**, № 6, 490—498 (англ.)

Показано, что метод Бергстрема и Тромбека с избирательной адсорбцией газов в кислых р-рах $CdCl_2$, $Hg(CN)_2$ и $HgCl_2$, колориметрич. метод Райта, потенциометрич. метод Фелицетта мало пригодны для анализа газов сульфатно-целлюлозного произ-ва. Авторы предложили следующий метод с избирательным поглощением отдельных газов: SO_2 поглощают в 0,2 н. р-ре уксуснокислого Na, после чего часть р-ра окисляют щел. р-ром H_2O_2 и H_2SO_4 определяют весовым путем. H_2S поглощают 5%-ным р-ром $CdCl_2$ и 0,2 н. HCl при pH 1 и определяют йодометрически. Метилмеркаптан (I) поглощают щел. р-ром метилового спирта, охлажденным до —75°, и определяют потенциометрич. титрованием после добавления небольшого кол-ва водн. р-ра NH_4OH 0,05 н. или 0,01 н. р-рами $AgNO_3$. Порог чувствительности при открытии I $\sim$10 *мг/м*^{3} или 5‰; точность порядка 20% получена при содержании I $\sim$20 *мг/м*^{3}, при более высоком содержании I точность метода повышается.

А. Закощиков

38318. **Определение растворимых в воде производных лигнина реактивом Фолин-Дени.** Ганчарчик (Oznaczanie rozpuszczalnych w wodzie pochodnych ligniny za pomocą odczynniko Folin-Denisa. Gańczarczyk Jerzy), Przegl. papiern., 1957, **13**, № 3, 74—76, 85—86 (польск.; рез. русск., англ.)

Описано определение лигносульфоновых к-т (I) фосфорно-молибденово-вольфрамовым методом (PMoW) (Фолин-Дени) в отработанных сульфитных щелоках (ОЩ), в препаратах I, в конц. ОЩ и в преципитатах Говарда (ПГ). С применением метода «аналитич. остатка» вычислены коэф. для пересчета экспериментально найденной экстинкции на содержание I в исследуемых материалах. Коэф. показали хорошее соответствие при анализе обычных и конц. ОЩ, но ОЩ обнаружили меньшее взаимодействие с реактивом PMoW, чем препараты I и ПГ. Различие может быть объяснено происходящей конденсацией указанных в-в в твердую фазу, при значительной степени обезвоживания (дегидратации).

Резюме автора

38319. **40 лет работы финского целлюлозно-бумажного исследовательского института.** Енсен (Oy keskuslaboratorio 40-vuotias. Jensen Waldemar), Paperi ja puu, 1956, **38**, № 9, 357—371 (финск.; шведск., рез. англ.)

Оновные направления проводимых работ: разработка стандартных методов определения качества целлюлозы и бумаги; решение современных технич. проблем произ-ва целлюлозы, древесной массы, бумаги и картона; разнообразные исследования в области химии древесины.

Резюме автора

38320. **Бумажная промышленность и ее развитие (в США и Канаде).** Олмстед (The industry and its growth. Olmsted George, Jr), Analysts J., 1956, **12**, № 3, 47—49 (англ.)

За период 1947—1955 гг. рост произ-ва бумаги (Б) и картона (К) составил: К для упаковки пищевых продуктов 125%, Б газетной 75%, санитарных изделий 60%, строительного К 53%, картонной посуды 52%, печатных сортов Б 28%, грубых сортов Б 28%, тонких и высокосортных Б 24%, ящичного К 22%, бумаги декоративной и строительной 18%. Предполагаемое увеличение произ-ва тех же изделий за период 1955—1975 гг. составляет: строительного К 118%, декоративных Б 78%, санитарных 72%, упаковочного и ящичного К 67%, высокосортных Б 58%, печатных Б 55%, посуды из К 42%, грубых Б 35% и газетной Б 17%.

М. Белецкая

38321. **Целлюлозно-бумажная промышленность в Австралии и Новой Зеландии.** Либишовский (Przemysł celulozowo-papierniczy w kraju XVI olimpiady. Libiszowski Stefan), Przegl. papiern., 1956, **12**, № 11, 343—345 (польск.)

По целлюлозно-бумажному произ-ву Австралия стоит на 7-м месте после США, Канады, Швеции, Англии, Норвегии и Швейцарии и идет впереди Дании, Финляндии и ФРГ. В Австралии имеется 5 сульфитцеллюлозных з-дов и 16 бумажных фабрик. Годовой выпуск целлюлозы (Ц) 180 тыс. *т*, к 1960 г. выпуск достигнет 500 тыс. *т*. В Новой Зеландии имеется 2 крупнейших лесопильно-целлюлозно-бумажных комбината, из которых один выпускает сульфат-целлюлозы 45 000 *т* в год (включая 10 000 *т* из отходов лесопиления) и упаковочной и мешочной бумаги 25 000 *т*, второе предприятие выпускает 35 000 *т* сульфатной целлюлозы и 75 000 *т* газетной бумаги.

Е. Гурвич

38322. **Южно-Африканское целлюлозно-бумажное предприятие Tugela.** Маллинс (Plant design of the Tugela mill South African Pulp and Paper Industries Ltd. Mullins A.), South Afric Mech. Engr. 1956, **6**, № 5, 161—181 (англ.)

Дано описание целлюлозно-бумажного предприятия, пущенного в 1954 г., расположенного на р. Тугела. Производительность бумажной ф-ки 120 *т/сутки* бумаги, пригодной для гофрированного картона и т. п.; целлюлозный з-д производит в сутки 100 *т* сульфатной целлюлозы. Приведены подробные сведения о технич. показателях заводского оборудования. Турбина мощностью 10 000 *кв* обеспечивает предприятие энергией. Энергию распределяют через централизованный распределительный щит. Управление котлами автоматизировано. Вода для питания котлов, кроме отстаивания, проходит дополнительную очистку на ионообменных фильтрах и деаэраторе; содержание кремния в очищ. воде 0,5 ч. на 1 млн. ч. воды. Регенерационная установка состоит из парового котла, циклона испарителя и 4-корпусной выпарной установки. Циклонный испаритель работает за счет утилизации тепла отходящих газов. Упаренный щелок в распыленном

состоянии сжигают в топке котла, что дает 15,8 *т* пара в час. Плав используют при приготовлении зеленого щелока. Многие участки произ-ва автоматизированы, напр., автоматич. контроль влажности бумажного полотна, контроль конц-ии черных щелоков, поступающих в циклонный испаритель и др. На участках, где отсутствует автоматич. контроль, применяют полуавтоматич. контроль. Е. Гурвич

38323. **Увеличение производительности бумажной фабрики в Торольде. Прайс** (Thorold mill undergoes painless expansion program. Price F. A.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 5, 124—130 (англ.)

38324. **Успехи в исследованиях и технике варки древесины в Америке. Клейнерт** (Fortschritte in Forschung und Technik des Holzaufschlusses in Amerika. Kleinert Theodor N.), Das Papier, 1957, 11, № 1-2, 14—21 (нем.; рез. англ., франц.)

Основные тенденции направлены на увеличение выходов целлюлозы (Ц), сокращение времени варки, разработку методов непрерывной варки, использование новых видов сырья. Большое внимание уделяется пропитке сырья р-рами, извлечению переходящих в р-р в-в, достижению быстрого и равномерного прогрева. Рассмотрены вопросы ускоренной пропитки щепы, получения полухим. Ц и хим. древесной массы (М), сульфитные варки на Na-, NH_4- и Mg-основаниях. На Mg-основании работают два крупных з-да в Северной Америке и третий строится. Проводятся исследования по использованию для получения Ц древесных отходов, по получению беленой сульфатной Ц. Рассмотрено усовершенствование нейтрально-сульфитного метода и метода получения полуцеллюлоз с пропиткой холодным щел. р-ром. При получении хим. древесной массы баланс (0,7 *м* длиной) пропитывают р-ром Na_2SO_3, нагревают до 155° и обрабатывают на дифибрерах. Описано получение древесной хим. М из щепы на шайбовом рафинере, с очисткой полученной М на гидроциклонах. Из числа непрерывных методов упомянуты метод Камир с длительной варкой (готовится пуск первой в США заводской установки) и установка Rapid Cycle Digester фирмы Bauer Bros. Co. для быстрых варок. А. Закощиков

38325. **Задачи опытных полузаводских установок в целлюлозно-бумажной промышленности. Кикевич** (Rola i zadania stancji doświadczalnej w przemyśle celulozowo-papierniczym. Kikiewicz Z.), Przegl. papiern., 1956, 12, № 6, 164—165 (польск.)

38326. **Внешний слой вторичной клеточной стенки трахеид и волокон, их значение в производстве бумаги и их структура. Эмертон** (The outer secondary wall of tracheids and fibers: its papermaking significance and its structure. Emerton H. W.), Tappi, 1957, 40, № 7, 542—547 (англ.)

По определению различных авторов угол наклона спиралей во внешнем слое вторичной клеточной стенки (ВКС) был найден от 55 до 77°, по данным автора он равен 62,7 ± 2,16°. Толщина слоя 1440 ± 760 А. Наличие слоя на поверхности волокна затрудняет процесс размола, т. к. мешает доступу воды к фибриллам ВКС. У целлюлоз (Ц), полученных при щел. варке, внешний слой ВКС легко отделяется от волокна и не затрудняет процесса размола; для сульфитной Ц из ели тенденции к отделению внешнего слоя от ВКС не наблюдается, что находит выражение в различном отношении к размолу сульфатной и сульфитной Ц. А. Закощиков

38327. **Изучение сорбции древесного волокна. Сообщение 2. Исследование гетерогенности сорбции воды химическими и морфологическими компонентами одревесневших клеточных стенок. Рункель, Лютгенс** (Studien über die Sorption der Holzfaser. Zweite Mitteilung: Untersuchungen über die Heterogenität der Wassersorption der chemischen und morphologischen Komponenten verholzter Zellwände. Runkel Roland O. H., Lüthgens Manfred), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, 14, № 11, 424—441 (нем.)

Исследованы сорбционные свойства нецеллюлозных составных частей древесины, особенно гемицеллюлоз (ГЦ). С помощью сконструированной новой аппаратуры получены изотермы сорбции препаратов древесных волокон весьма различного хим. состава и различного морфологич. состояния слоев клеточных стенок. Хим. характеристики указанных препаратов дополнены хроматографич. исследованиями на бумаге, микрофотоснимками и исследованием сильно набухших препаратов. При сопоставлении вычисленных из изотерм изменений свободных энтальпий найдены линейные зависимости от содержания ГЦ в препаратах, при этом соответствующие значения для препаратов хвойной древесины были выше, чем для лиственной. Экстраполирование обеих прямых на содержание ГЦ при отсутствии лигнина (Л) дало приблизительное совпадающее для обеих пород значение свободной энтальпии древесной целлюлозы $\Delta G_{20} \approx -730$ *кал/М;* экстраполирование на 100%-ное содержание ГЦ дает $\Delta G_{20} \approx -2100$ *кал/М.* Из изотерм и вычисленных из них свободных энтальпий вытекает гидрофобный характер Л, особенно Л Браунса ($\Delta G = -490$ *кал/М*). Изотермы диоксан-Л согласуются с прежними данными и лежат значительно ниже значений, найденных другими авторами для медно-амиачного Л; соответственно отражается содержание Л в препаратах древесины и клетчатки. Получены указания на гидрофильные свойства содержащихся в древесине карбоксильных и ацетильных групп. Полученные данные позволяют делать выводы о сорбции слоев клеточных стенок, поскольку морфологич. распределение хим. компонентов в клеточной стенке древесины достаточно известно. Мокрый помол приводит к повышению гидрофильных свойств вследствие разрыхления клеточной стенки, в то время как высокое давление на материалы, содержащие целлюлозу, вызывает понижение гидрофильности. Таким образом картина сорбции одревесневшими клеточными стенками встает в новом свете. Библ. 126 назв. Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 59866. Ю. Вендельштейн

38328. **О факторах, влияющих на вес бумажного полотна. Кюк** (Beitrag zur Kenntnis von Flächengewichtsschwankungen. Kück F.), Wochenbl. Papierfabr., 1956, 84, № 19, 770—773 (нем.)

38329. **Изучение процесса обезвоживания сжимаемых слоев. Хайси** (An investigation of the mechanism of the dewatering of compressible beds. Hisey Robert W.), Tappi, 1956, 39, № 10, 690—696 (англ.)

Приведены теоретич. предпосылки процесса обезвоживания (фильтрации), происходящего в сжимаемых фильтрующихся суспензиях, напр. в бумажной массе, в три фазы. В первой фазе имеет место истинная фильтрация. Во второй — «уплотняющей» фазе происходит удаление воды без поступления воздуха — сжатие под влиянием силы поверхностного натяжения. Вторая фаза — удаление жидкости из непрерывного сжимаемого слоя при одновременном сжатии слоя со стороны приложенной нагрузки при формовании листа имеет наибольшее значение. В опытах экспериментально определяли сжимаемость и уплотнение материалов и изменение давления. Описана аппаратура и методы проведения испытаний. Е. Гурвич

38330. **Реологические свойства листов целлюлозы. Ниссан** (The rheological properties of cellulose sheets: retrospect and synthesis. Nissan Alfred H.), Tappi, 1956, 39, № 2, 93—97 (англ.)

Использована трехмерная модель, имеющая две пружины (Hookean) и амортизатор, содержащий жидкость Eyring, для исследования растяжения бумаги (Б) и получения кривых. Сделан вывод, что результаты растяжений Б под нагрузкой характеризуют энергию водородных связей аморфной части целлюлозы, и что кривая напряжения при растяжении Б не линейна. Рассмотрена зависимость характера этой кривой от продолжительности действия, постоянного растяжения и наличия образования связей в испытуемом образце бумаги. М. Белецкая

38331. Применение алюмината натрия в производстве бумаги. IV. Влияние алюмината на проклейку смолами. Плёц, Шёйринг (Die Anwendung von Natriumaluminat bei der Papierherstellung. IV. Der Einfluß von Aluminat auf die Harzleimung. Ploetz Theodor, Scheuring Ludwig), Das Papier, 1956, 10, № 23—24, 546—553 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследование влияния добавления алюмината Na (I) к смесям волокнистых материалов, содержащим сульфат Al (II) и смоляной клей, показало, что прибавление I не ограничивается повышением pH при проклейке. Диаграммы, построенные на кол-вах добавляемых I и II (для данной системы взятых в-в), с соединенными точками одинаковых значений проклейки, содержат замкнутые области, внутри которых лежат оптимальные значения проклейки. Эти области ограничены не только определенными отношениями II и I, но и общим кол-вом присутствующих эквивалентов II. Значения такого рода проклейки не могут быть достигнуты отдельным прибавлением I или II. В случае прибавления I для достижения заданной степени проклейки в менее кислой среде возможна экономия смоляного клея. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 27317. Резюме автора

38332. Использование тепла лучистой энергии с отводом горячего воздуха при сушке покрытий и печати. Карсуэлл (Combination radiant heat and hot air discharge for drying coatings and printing. Carswell Charles), Tappi, 1956, 39, № 4, A191—A192 (англ.)

Для быстрой сушки поверхности покрытий и печатных оттисков сочетают нагрев поверхности теплотой лучистой энергии с отводом слоя воздуха, соприкасающегося с нагреваемой поверхностью. Приведена схема. М. Белецкая

38333. Химическая обработка бумагоделательных сукон. Бомонт (Chemical treatments for papermaking felts. Beaumont Ralph, Jr), Tappi, 1956, 39, № 4, 210—213 (англ.)

Рассмотрены методы хим. обработки сукон, в частности новые методы обработки для видов сукон, содержащих синтетич. волокно. Из резюме автора

38334. Облагораживание печатной бумаги, содержащей древесную массу, с помощью клеильного пресса. Вильфингер (Die Veredlung holzhaltiger Druck-papiere mit Hilfe der Leimpresse (Size-press). Wiltinger Hubert), Wochenbl. Papierfabr., 1957, 85, № 18, 695—704 (нем.)

Исследованиями по облагораживанию печатной бумаги методом поверхностной проклейки и обработки пигментами на клеильном прессе опытной бумагоделательной машины на Баденской Анилиновой ф-ке установлено, что облагораживание бумаги, содержащей древесную массу, возможно. Способ позволяет экономить дорогие волокнистые материалы. Добавление акриловых полимеров повышает влагостойкость и пластичность бумаги, глянцевые и печатные свойства, прочность бумаги в сухом состоянии и устойчивость против деформирующих усилий. Полученная бумага по своим печатным свойствам приближается к меловой. С. Иванов

38335. Опыты с сосновой древесной массой. Фельш (Erfahrungen mit Kiefernholzschliff. Felsch W.), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 9, 282—284 (нем.)

При использовании сосновой древесной массы (СДМ) для выработки печатных бумаг (Б) белизна Б ухудшается. Повышенная смолистость СДМ увеличивает пенообразование и вызывает отложения на сетке машины. Для борьбы со смоляными отложениями испытаны $Ba(OH)_2$, производные терпентина (I), турецкое масло, высокодисперсный китайский каолин и препараты «Zewa», «Spumax» и «Coswiga-Salz» (II). Наиболее эффективным оказался I и II. СДМ при дефибрировании получается с более низким градусом помола, чем еловая, легче обезвоживается на сетке машины и дает менее прочную бумагу. Разрывная длина отливок из СДМ 1300—1700 *м*, уд. расход энергии на дефибрирование 1250 *квч/т*. С. Иванов

38336. Каландрирование мелованной бумаги и уход за каландром. Иваницкий Ю. П., Бум. пром-сть, 1957, № 10, 17—20

38337. Некоторые практические замечания по суперкаландрированию. Хайатт, Бирард, Миллер (Some practical aspects of supercalendering. Hyatt J., Birard J., Miller T.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1957, 20, № 9, 84, 86; Canad. Pulp and Paper Ind., 1957, 10, № 8, 43, 44, 48 (англ.)

На процесс каландрирования на суперкаландре влияют: 1) факторы, зависящие от типа оборудования, но не зависящие от каландровщика — тип набивных валов суперкаландра, их твердость, форма захвата между валами и содержание влаги в каландрируемой бумаге (Б); 2) факторы, регулируемые каландровщиком — давление между валами, рабочая скорость каландра и т-ра валов каландра, 3) факторы, не зависящие от типа оборудования и каландровщика — композиция Б, степень помола бумажной массы, вид и кол-во наполнителей в Б, машинная гладкость, наличие покровных материалов, качество намотки Б и наличие внешних дефектов в Б. Рассмотрено влияние внешних дефектов Б на каландрирование. С. Иванов

38338. Бумага с применением синтетических смол. Преч (Papír szintetikus műanyagból. Pretsch Ernő), Papíripar, 1957, 1, № 3-4, 139 (венг.)

Кратко описаны разные технологич. направления в полузаводских опытах произ-ва бумаги для денежных знаков и фотобумаги с применением дакрона, найлона, орлона и др. С. Розенфельд

38339. Нагревательное устройство для нанесения плавких покрытий (на бумагу). Келли (Heating unit for hot melt drawdowns. Kelley R. F.), Tappi, 1956, 39, № 6, A170—A171 (англ.)

Сконструирован аппарат с непрерывными электрич. нагревом его рабочей части, обеспечивающий нанесение на бумагу в лабор. условиях ровных, однородных поверхностных покрытий из полиамидных смол, воска, полиэтилена, воско-полиэтиленовых смол и других материалов. Лучшие результаты получены при композициях низкой вязкости с относительно малыми колебаниями т-ры плавления. Полиамидные смолы и воскополиэтиленовые смеси с более широким диапазоном колебаний т-ры плавления дали вполне удовлетворительные по гладкости покрытия. М. Белецкая

38340. Применение синтетических смол для улучшения качества бумаги. Рейтер (Používání plastických hmot pro zušlechťování papíru se rozšiřuje. Reiter R.), Papír a celulosa, 1957, 12, № 5, 116—117 (чешск.)

38341. Функциональные свойства глин в клеях. Клакстон (The functional behavior of clays in

adhesives. Claxton A. W.), Tappi, 1957, **40**, № 6, A180—A186 (англ.)

Рассмотрено значение глин (каолинов) (К), применяемых в бумажной пром-сти в качестве наполнителя в различных клеящих композициях, напр. при изготовлении гофрированного и гладкого картона, бумажных гильз, труб и т. д. Присутствие К влияет на впитываемость композиции бумагой (Б); различные К, в частности в зависимости от степени измельчения, оказывают различное влияние. Чем меньше частицы каолина, тем эффективнее он действует, как составная часть, понижающая впитываемость клея Б. Важно до применения каолина определить его качество, в частности по пробе на впитываемость. Впитываемость композиции не определяется полностью его вязкостью и не всегда увеличивается при добавлении увлажняющих в-в. Значение добавления увлажняющих в-в заключается в улучшении смачиваемости Б клеящей композицией. Правильный выбор сортов К улучшает качество продукции, увеличивает производительность и снижает стоимость. А. Закощиков

38342. **Бумаги и пленки с поверхностным покрытием. Оль** (Beschichtete Papiere und Folien. Ohl F.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 15, 444—446 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Использование упаковочных изделий из бумаг и пленок с покрытием расширяется, так как создает преимущества для сохранения качества товаров, в особенности в теплое и жаркое время года. М. Б.

38343. **Триазиновая смола для поверхностного покрытия картона. Линденфелсер, Ледден** (Use of triazine resin for board surfacing. Lindenfelser R., Ledden H. P.), Tappi, 1956, **39**, № 5, 304—308 (англ.)

Освещена технология покрытия поверхности волокнистого картона (К) защитным, декоративным или пластичным слоем, использующая прессы низкого давления. Триазиновые смолы (I) марок «PDL-1-2247» и «PDL-1-2352» используют для оклеивания грубых К (мезонит; К, изготовляемые из древесных отходов и щепы). Время схватывания покрытия 10 мин. при давл. 17—21 *кГ/см*² и т-ре 150°. Использование I не требует уравновешивающего покрытия на оборотной стороне К. I пригодны при оклеивании деревянных изделий фанерой или при произ-ве декоративной фанеры. Обсуждается экономич. эффективность применения I. М. Белецкая

38344. **Оценка огнеупорных волокнистых изолирующих картонов. Мак-Доннел** (An evaluation of flame-resistant fiber insulation board. McDonnell Leo F.), Tappi, 1957, **40**, № 6, A207—A210 (англ.)

Описаны два метода оценки огнестойкости картонов, имеющих на поверхности огнезащитные покрытия, и результаты испытаний ряда образцов по этим методам. А. Закощиков

38345. **Проблемы производства листового картона. Мань** (A kézilemezgyártás problemái. Mány Gyula), Papíripar, 1957, **1**, № 5-6, 108—109 (венг.)

Описаны разные способы сушки картона, преимущества и недостатки сушки на открытом воздухе, на сушильных барабанах и камерной сушки. С. Розенфельд

38346. **Плиты из стружек в промышленности механической обработки дерева. Лиири** (Lastulevy puun mekaanisen teollisuuden uusin tuote. Liiri Osmo), Tekn. aikakauslehti, 1957, **47**, № 16, 397—404, 406 (финск.; рез. англ.)

В 1956 г. мировое произ-во плит (П) из стружек (С) равнялось 1 000 000 *м*³ (175 предприятий), из этого кол-ва 200 000 *м*³ произведено в США, 300 000 *м*³ в Германии. Значительное кол-во пластин производят Швейцария, Франция, Англия, Голландия и Бельгия. Приведена классификация типов С и типов П. Кроме древесной С в качестве сырья используют солому и другие растительные материалы. Коэф. использования дерева равен 90%. Выгодно комбинирование изготовления пластин с фанерным произ-вом. Древесина с малым средним уд. весом наиболее пригодна в качестве сырья. В качестве клеящих в-в употребляют клеи карбамидный, фенольный, меламиновый, с добавлением защитных средств против вредителей, огня. Произ-во механизировано и автоматизировано. С высушивают до влажности 5—12%. Описаны различные способы сушки, в том числе сушка при движении С внутри тонкостенных труб в сильном токе дымовых газов при 400—450° в течение 10—20 сек., с последующим немедленным охлаждением. При других способах сушка при 100—200° в течение 0,25—0,5 часа. Наилучшим способом смешения клея с С считают разбрызгивание в виде тумана. Описаны: формирование П, прессование, заключительная обработка, применяемое оборудование, свойства П и их применение. М. Тойкка

38347. **Прессовая часть бумагоделательной машины с пересасывающим устройством для переноса бумажного полотна с сетки на сукно. Часть I. Общие условия процесса и характеристика режима воды в бумажном полотне. Юрдансcон** (Pressparti med sugavtagning. Del 1. Allmänna driftsbetingelser jämte vattentransporter. Jordansson Lars), Svensk papperstidn., 1957, **60**, № 5, 147—152 (шведск.; рез. англ., нем.)

Описаны опыты по установлению пределов возможностей работы на бумагоделательной машине, снабженной пересасывающим приспособлением для переноса бумажного полотна с сетки на сукно. Использованная для опытов машина снабжена валом, пересасывающим полотно с сетки на сукно, и обратным отсасывающим прессом, с которого бумага свободно переносится на сукно второго пресса. Опыты показали возможность выработки на этой машине бумаги с весом 1 *м*² от 10 до 250 *г* и выше, при скоростях, превышающих 400 *м/мин*. Приведены данные о ходе удаления воды из бумажного полотна в зависимости от скорости машины, веса 1 *м*², степени помола, прессового давления, вакуума обратного отсасывающего пресса и содержания воды в бумаге после отсасывающего вала. М. Нагорский

38348. **Контроль деформации обрезиненных валов. Часть I. Новая методика измерений. Фалин, Юрдансcон** (Deformationsbilden vid gummibeklädda pressvalsar. Del 1. En ny mätmetodik. Fahlin B., Jordansson L.), Svensk papperstidn., 1957, **60**, № 7, 252—254 (шведск.; рез. нем., англ.)

Описана методика измерения деформации прессовых валов на ходу бумажной машины. В резиновый вал вводят и завулканизовывают плоские элементы из проволоки сопротивления, способные изменять свое электрич. сопротивление под влиянием растяжения при увеличении давления на них со стороны сжатых валов. Провода от этих элементов ведут к усилительному и затем к самозаписывающему устройству. Приведены схемы регистрирующей деформации аппаратуры, примерная кривая тангенциального удлинения и примерный математич. расчет удлинения. Описанный метод был испытан на эксперим. бумажной машине при изменении линейного давления до 35,7 *кг/см* и скорости машины до 229 *м/мин*. Из резюме автора

38349. **Контроль плотности бумажного полотна в машинном направлении. Билл** (Control of basis weight in the machine direction. Beall Geoffrey), Tappi, 1956, **39**, № 1, 26—29 (англ.)

Методом статистич. контроля исследована возможность изготовления бумаги (Б), обладающей более однородной плотностью (П). Вычислением средней ве-

личины П в направлении отлива Б и величины проекции изменений П по ширине бумажного полотна установлена возможность оценки колебаний П полотна Б и регулирования работы бумагоделательной машины. Приведены методы и ф-лы расчета.

М. Белецкая

38350. Организация контроля качества. Джозеф (Organizing for quality control. Joseph Charles H.), Tappi, 1956, 39, № 1, A143—A144 (англ.)

Обсуждены основные направления в организации контроля качества поступающего сырья и выпускаемой готовой продукции.

М. Б.

38351. Осадки в бумажном производстве. Эдди (Deposits in paper mill systems. Eddy R. E.), Paper-Maker (Engl.), 1957, 134, № 4, 320, 322—324, 326 (англ.)

Сведения о характере и свойствах осадков (микробиологич. слизи, хим. шламы, смоляные отложения и др.), о методике их изучения и общих методах предупреждения образования микробиологич. и хим. осадков на поверхности оборудования.

А. З.

38352. Отбор образцов бумаги для испытания на растяжение. Бергстрём (Sampling of paper for tensile testing. Bergström Jan), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 13, 475—483 (англ.; рез. шведск., нем.)

Приведены результаты методич. испытаний и даны рекомендации о составлении предварительного плана отбора проб, о типе и размерах образцов в зависимости от цепи исследования. Описана схема статистич. обработки результатов и их использования для оценки контролируемого процесса.

С. Иванов

38353. Измерение толщины листовых материалов точным индикатором с лимбом. Бюстедт, Андерссон (Measuring thickness of sheet materials by a precision dial indicator. Bystedt Jan, Andersson Ann-Marie), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 13, 492—496 (англ.; рез. шведск., нем.)

Изучено влияние величины нагрузки и формы упорной пяты при измерении толщины листовых материалов, бумаги, пластмассовой пленки и алюминиевой фольги на точном приборе типа «Микрокатор». Для всех материалов, кроме испытуемой бумаги (для воздушной почты), влияние нагрузки было мало заметным при плоской форме упорной пяты, но значительным при сферич. форме пяты. Для бумаги влияние нагрузки было довольно значительным и при плоской форме пяты. Отсчеты, полученные с помощью индикатора, сравнивали с данными, подсчитанными на основании площади, веса и плотности бумаги. Хорошие совпадения получали при нагрузке 1 *кг* для плоской пяты (площадью 1 *см*^{2}) и при нагрузке 35 *г* для сферич. пяты (диам. 5 *мм*). При испытании полиэтилена и бумаги для воздушной почты более совпадающие данные были получены для плоской пяты по сравнению со сферической.

С. Иванов

38354 П. Способ получения α-целлюлозы из волокнистых лигноцеллюлозных материалов, в частности из багассы. Жень И-Цзай (Process of making alpha cellulose from fibrous ligno-cellulose materials, particularly from bagasse. Jen I-Tsai). Пат. США 2731345, 17.01.56

Получение из багассы (Б) и других подобных материалов технич. целлюлозы (Ц), содержащей 92% α-целлюлозы, 7—8% β- и γ-целлюлозы, 0,1—0,2% экстрагируемых эфиром в-в и ~0,2% золы, с вязкостью 25—40 *спуаз* (метод TAPPI) и степенью полимеризации > 1000. Б подвергают первой варке при 145—150° в течение 3—4 час. с водн. р-ром, содержащим 3—4,5% SO_2, при соотношении свободного и связанного SO_2 0,95—1,1 : 1 при соотношении MgO к CaO 3—5 : 1, отделяют от щелока, промывают водой, суспендируют (5—10%-ная суспензия (С)) в водн. нейтр. р-ре сульфита Na, содержащего 0,3—0,8% SO_2, и варят от 30 до ~ 60 мин. при ~145—150°, промывают водой, суспендируют (5—10%-ная С) в водн. 0,03—0,09%-ном р-ре минер. к-ты (HCl или H_2SO_4) и нагревают при 90—100° в течение ⩾ 50 мин. (до 150 мин.). Промытую водой Ц суспендируют (5—10%-ная С) в разб. хлорной воде, кол-во Cl в р-ре рассчитывают по ф-ле: *г* Cl/*кг* волокна (на сухое в-во) = перманганатному числу волокна × 3—5; хлорируют в течение 15—35 мин. при 15—30°, отделяют от р-ра, промывают водой, суспендируют (5—10%-ная С) в разб. водн. р-ре, напр. в 0,5—0,55% NaOH, нагревают в течение 1—2 час. при 90—115°, отделяют от жидкости, промывают и получают продукт, пригодный для произ-ва вискозы, нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы, этилцеллюлозы и т. п. Напр., из 100 *кг* сухой Б после 1-й варки получают 50 *кг* Ц с содержанием 78,5% I, 1,36% золы, 15% пентозанов и вязкостью 46,2 *спуаз*; после 2-й варки 45 *кг* с 81,5% I, 1,31% золы, 13,2% пентозанов и вязкостью 38,3 *спуаз*; после гидролиза минер. к-той 42,7 *кг* с 82,2% I, 0,2% золы и перманганатным числом 12; после хлорирования получают 41 *кг* Ц с 85% I и 0,18% золы, после обработки р-ром NaOH 38 *кг* небеленой Ц с 92,6% I, 4,2% β-целлюлозы, 3% γ-целлюлозы, 0,28% золы, 5,63% пентозанов, 0,15% экстрагируемых эфиром в-в, следами лигнина, растворимостью в KOH 7,2%, вязкостью 28 *спуаз* и белизной 72° G. E. Трехступенчатым отбеливанием (HCl, NaClO) получают 37,3 *кг* Ц с белизной 82° G. E. Приложены 2 чертежа принципиальной схемы процесса.

Ю. Вендельштейн

38355 П. Способ обработки сульфитной целлюлозы. Грот, Хольгерссон (Sätt att behandla sulfitmassa. Groth K. J. I., Holgersson S. P. H. E.) [Kopparfors AB]. Шведск. пат. 154943, 19.06.56

Для устранения клейкости сульфитной целлюлозы (Ц) от содержащейся в ней смолы на верхнюю поверхность непрерывно формующегося полотна Ц с конц-ий ⩾10% прибавляют разб. р-р J или Br или их соединений друг с другом или с другими галоидами (Г), с нижней поверхности полотна жидкость удаляют обычными способами. Р-р Г вводят в кол-ве, достаточном для полной пропитки к моменту, когда полотно после отпрессовки вводят в сушильную камеру. Отпрессованная масса должна содержать ~50% влаги, а вводимый р-р Г должен составлять приблизительно то же кол-во, что и сухой вес Ц. Предпочтительно введение в Ц катионоактивного смачивающего в-ва. Примеры. К небеленой сульфитной массе с содержанием смолы 110 *мг* прибавляют перед гаучпрессом р-р J 0,1%- или 0,01%-ной конц-ии в кол-ве соответственно 1 и 0,1 *кг* J на 1 *т* сухой массы. Через сутки в сухой массе найдено соответственно 27 и 40 *мг* смолы. Дана схема.

В. Нагорский

38356 П. Способ получения тонко измельченных, высокодисперсных ацетобутиратов целлюлозы. Мекбах, Хебермель (Verfahren zur Herstellung von feinverteilten, hochdispersen Celluloseacetobutyraten. Meckbach Heinrich, Hebermehl Reinhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 951266, 25.10.56

Для получения высокодисперсных ацетобутиратов целлюлозы (АБЦ), почти не удерживающих р-рителя, патентуется растворение АБЦ с содержанием масляной к-ты свыше 20% в низкомолекулярных спиртах, напр. в метаноле или спирте, при нагревании до 50—60° и выделение АБЦ быстрым охлаждением р-ра (обычно до 30—40°) или прибавлением холодного метанола при размешивании или взбалтывании. Получаемый повторным переосаждением от тонкозернистого до пылевидного осадок АБЦ лишен структуры

теля и практически не удерживает р-рителя; одновременно достигается очистка продукта.

Ю. Вендельштейн

38357 П. Способ деэтерификации твердого органического эфира, в частности триацетилцеллюлозы. Фишер, Фосс (Verfahren zur Rückverseifung eines festen organischen Esters, insbesondere von Cellulosetriacetat. Fischer Heinrich, Voss Walter). Пат. ГДР 12401, 26.11.56

Для частичного омыления твердого органич. эфира, в частности триацетилцеллюлозы (ТАЦ), с помощью разб. минер. к-ты в гетерогенной среде при несколько повышенной т-ре ТАЦ загружают в колонку и пропускают циркуляционно через него подогретую к-ту до получения желаемой степени этерификации ТАЦ, после чего промывают холодной и теплой водой до полного удаления к-ты. Примеры: а) 1 *кг* технич. ТАЦ с содержанием 62,3% связанной CH_3COOH орошают 1,6 *л* воды, содержащей 20 *г* CH_3COOH, и загружают в колонку диам. 10 *см* и высотой 1,4 *м*. Через колонку прокачивают насосом 20 *л* 1,1 н. HNO_3 с расчетом на 15-кратный обмен содержимого колонки в 1 час; начальную т-ру 28° поднимают равномерно в течение 5 час. до 36°, поддерживают эту т-ру в течение последующих 3 час. и промывают 30 *л* холодной воды (конденсата); 3 пробы, взятые из разных частей колонки, показывают одинаковое содержание связанной CH_3COOH — 54,45%, в то время как проба, взятая после 5 час. обработки, содержит 58,6% связанной CH_3COOH. б) 1 *кг* указанной в «а» ТАЦ, предварительно обработанной как в «а», обрабатывают 6 час. 1,0 н. HNO_3 при 40°; после промывания 20 *л* конденсата с т-рой 40° получают однородный продукт с содержанием 60,5% связанной CH_3COOH.

Ю. Вендельштейн

38358 П. Способ утилизации отработанных сульфитных щелоков и получаемые продукты. Ван-Блариком, Грей (Sätt för behandling av avfallslutar från sulfitkokning och av dessa framställda produkter. Van Blaricom L. E., Gray K. R.) [Rayonier Inc.]. Шведск. пат. 154840, 12.06.56

Отработанный сульфитный щелок (ОЩ) после отгонки паром SO_2 подвергают обработке пористой анионообменивающей смолой, у которой основные радикалы представлены главным образом азотсодержащими группами, состоящими из четвертичных аминогрупп. Часть содержащегося в ОЩ лигносульфоната абсорбируется смолой, из которой лигносульфонат Na элюируется р-ром щелочи с образованием р-ра лигносульфоната, свободного от других органич. компонентов щелока. Для уменьшения кол-ва щелочи полученный р-р лигносульфоната обрабатывают ионообменивающей смолой, у которой катионообменивающими центрами являются группы, соответствующие карбоновым к-там в водородной форме. Регенерацию катионообменивающей смолы осуществляют сернистой к-той с переходом в р-р бисульфита Na. Пример. 9,5 *л* подвергнутого отгонке паром ОЩ вносят в 5 *л* влажной регенерированной анионообменивающей смолы DUOLITE A-4 и перемешивают в течение 1 часа. Жидкость отделяют и промывают смолу; к смоле добавляют 4,5 *л* 5%-ного NaOH и перемешивают в течение 1 часа. Р-р отделяют, смолу быстро промывают, соединяя промывную жидкость с основной. 3,8 *л* полученного р-ра перемешивают в течение 12 мин. с 5 *л* катионообменивающей смолы с обменными центрами в виде карбоксильных групп в кислотной форме; жидкость с pH 7 отделяют и смолу промывают, объединяя промывные воды с основной жидкостью, часть жидкости путем обработки ее катионообменивающей смолой, содержащей сульфоновые группы в водородной форме, доводят до pH 1,5—2, и затем эту часть смешивают с остальной жидкостью для достижения в смеси pH 5. Обработанную указанным способом жидкость упаривают до содержания 40% сухого в-ва. Получаемый препарат в качестве дубителя дает лучшие результаты, чем исходный ОЩ. Приложены схемы обработки ОЩ.

М. Нагорский

38359 П. Способ выпарки отработанных сульфитных щелоков или других жидкостей, которые содержат соединения, вызывающие инкрустирование выпарной аппаратуры. Мюллер, Эбнер (Sätt att indunsta sulfitavlutar eller andra vätskor, som innehålla sådana ämnen, som kunna bilda inkrusteringar i apparaturen. Müller C. H., Ebner K.) [Metallgesellschaft A.-G.]. Швед. пат. 153753, 13.03.56

Подлежащий выпариванию щелок (Щ) проходит через серию нагревательных устройств (У) и затем упаривается в ряде соединенных между собой выпарных корпусов (ВК). Часть жидкости из ВК после отделения твердых в-в направляют обратно в нагревательные У, обогреваемые паром из ВК и паром другого происхождения. Аппаратура состоит из большого числа (предпочтительно 8—16) нагревательных У и такого же числа ВК; жидкость проходит через нагревательные У и ВК таким способом, что перепад т-ры между отдельными ВК составляет величину 3—5°, а пребывание жидкости в ВК настолько продолжительно и кол-во ее в отдельных ВК настолько велико, что в-ва, образующие отложения, выделяются в кристаллич. виде и кристаллы имеют возможность расти; жидкость в ВК поддерживается в движении с помощью мешалок или введением бедных кислородом или бескислородных газов. При отделении осадков воздух не должен попадать в Щ, находящийся в аппаратуре. В нагревательных У щелок нагревают только до насыщения его образующими отложения в-вами. Целесообразно пропускать Щ по нагревательным поверхностям со скоростью 1—1,5 *м/сек.* и вести нагревание в аппаратуре, избегая испарения. В нагревательных У следует поддерживать миним. разность между т-рой нагревательного пара и нагреваемым Щ. В процессе нагревания Щ следует пропускать через перегреватели, в которых его следует доводить до таких т-р, при которых перегретая жидкость выделяет в-ва, а выделившиеся из Щ, прошедшего перегреватели, осадки необходимо удалять; путем снижения давления выделяют пар, который используют для подогрева упариваемой жидкости. Щ, подлежащий упариванию, до введения в систему может быть предварительно нейтрализован и сконцентрирован до степени, при которой не наступает отложения инкрустов. Приложена схема.

М. Нагорский

38360 П. Способ непрямого выпаривания сброженного сульфитного щелока до концентрации, пригодной для его сжигания, при одновременном выделении спирта из конденсата паров. Локман (Sätt vid indirekt indunstning av sulfitavfallslut till för förbränning av luten önskvärd koncentration i samband med avdrivning av sprit ur den industade luten. Lockman C. J.) [AB Rosenblads Patenter]. Шведск. пат. 153155, 24.01.56

Сброженный щелок выпаривают в многокорпусном аппарате до содержания сухого в-ва не меньше 50%, при т-ре, не превышающей 150°, в корпусе, работающем при наивысшем давлении. Выпарка производится в таком числе корпусов, что отходящий пар из всех корпусов по кол-ву соответствует расходу пара, необходимому для отгонки спирта; в последнем корпусе выпарка производится при вакууме. Отгонку спирта ведут при том же или бо́льшем вакууме. Сбраживанию можно предпосылать частичную выпарку в одном или нескольких, работающих при относительно низкой т-ре корпусах, после брожения выпари-

вать сброженный щелок и отгонять спирт, как указано выше, в незанятых предварительной выпаркой корпусах. Отгонку спирта можно проводить из последнего или предшествующих корпусов таким способом, что пар из последнего или предшествующих корпусов направляют из каждого корпуса в соответствующий ему аппарат (А) для отгонки спирта, при этом отходящий от А пар направляют в качестве нагревательного пара в ближайший следующий корпус. Весь конденсат, получаемый при дефлегмации содержащего спирт пара, отходящего из соединенного с последним корпусом перегонного аппарата, смешивают с конденсатом содержащего спирт нагревательного пара от одного или нескольких предыдущих корпусов и эту смесь направляют на спиртовой з-д для дальнейшей переработки. Приложены 2 схемы. М. Нагорский

38361 П. Получение целлюлозы бисульфитным способом с аммиачным основанием в комбинации со сбраживанием отработанного щелока. С а м у э л ь с о н (Sätt vid framställning av cellulosa enligt ammoniumbisulfitförfarandet i kombination med jäsning av sulfitavlut. S a m u e l s o n H. O.) [Mo och Domsjö AB]. Шведск. пат. 153582, 28.02.56

В сульфитный отработанный щелок (ОЩ) в два или несколько приемов добавляют золу от сжигания сульфитного ОЩ, содержащую CaO и $CaCO_3$, или MgO и $MgCO_3$, или смесь того и другого; обработанный таким образом ОЩ сбраживают, после чего в него добавляют еще золу в кол-вах, достаточных для отгонки NH_3. Получаемую при перегонке смесь водяного пара, спирта и NH_3 направляют в ректификационную колонну, или используют для подогрева ОЩ перед упариванием. Отгонку NH_3 можно осуществлять одновременно с упариванием ОЩ, или после его упаривания, с применением колонны или выпарной аппаратуры, или выпарной аппаратуры, соединенной с колонной. NH_3 может быть отогнан после выделения спирта. В последнем случае золу добавляют в щелок в 3 приема: до сбраживания, после сбраживания и после отгонки спирта. Отгонку NH_3 производят введением перегретого пара в ОЩ до упаривания, при частичном выпаривании или после окончания выпаривания. М. Нагорский

38362 П. Способ использования отработанных щелоков в производстве целлюлозы из багассы. Ф и ш е р (Verfahren zur Verwertung der bei der Gewinnung von Zellstoff aus Bagasse anfallenden Ablaugen. F i s c h e r R u d o l f) [Krauss-Maffei-Imperial G. m. b. H. & Co.]. Пат. ФРГ 1006708, 10.10.57

Предложено для использования отработанных щелоков (ОЩ) в произ-ве целлюлозы из багассы (Б) смешивание ОЩ с отделенной обычным способом из сухой Б перед варкой сердцевиной, высушивание смеси и сжигание для регенерации тепла и хим. в-в золы. В отличие от известных способов пропитывания ОЩ торфа, угля, древесины, отходов целлюлозы и т. п. для последующего сжигания зола, остающаяся после сжигания по патентуемому способу, не содержит Fe, Mn и других примесей и может быть без дополнительной очистки использована для приготовления зеленых щелоков. Ю. Вендельштейн

38363 П. Способ обработки сульфитных щелоков ионообменными смолами (Fremgangsmåte til å skille en lignosulfonatfraksjon fra en lignosulfonatholdig avlut) [Rayonier Inc.]. Норв. пат. 84896, 31.01.55

См. шведск. пат. 154840, РЖХим, 1958, 38358.

38364 П. Система для непрерывной варки под давлением. Н а п п (Continuous pressure cooking system. K n a p p H a n s J o h n) [Grenco, Inc.]. Пат. США 2706148, 12.04.55

Установка для непрерывной варки целлюлозы состоит из: а) удлиненного горизонтального цилиндрич. сосуда (ЦС), работающего под давлением и снабженного вращающимся валом с гребками на нем для передвижения материала, б) питательного устройства расположенного на одном конце ЦС, которое непрерывно подает щепу извне в ЦС и представляет собой вращающийся затвор в виде барабана, снабженный по окружности рядом изолированных карманов; щепа извне поступает по трубе с торцевой стороны барабана последовательно в каждый карман, и при вращении клапана карманы опоражниваются в трубу, соединенную с внутренностью ЦС; в) устройства для выгрузки сваренного материала, имеющего конструкцию, сходную с описанным выше устройством для питания ЦС щепой: сваренный материал по трубе попадает из ЦС последовательно во все карманы вращающегося барабана и при поворотах его поступает в трубу, выводящую материал наружу. Приложены подробные схемы, дано детальное описание установки. М. Нагорский

38365 П. Способ и устройство для разрушения пены. Я н с с о н, Ю х а н с с о н (Sätt att förstöra eller dämpa skum jämte för sättets utförande avsedd anordning. J a n s s o n T. G., J o h a n s s o n P.—O.) [Svenska Cellulosa AB]. Шведск. пат. 155195, 10.07.56

Водную суспензию целлюлозы заставляют проходить по искривленному пути, придавая такую скорость, что поверхностное натяжение пузырьков пены (П) преодолевается, пузырьки лопаются и П разрушается; при продолжающемся движении по тому же пути скорость жидкости уменьшается настолько, что к концу движения по искривленному пути она, поступая на другую поверхность, уже не может образовать вновь значительные кол-ва П. Движение П может происходить по вращающимся изогнутым лопастям, сначала с большой скоростью и под конец с малой. Процесс принципиально протекает так же, как и при неподвижном устройстве изогнутых поверхностей искривленного пути. Периферич. скорости изогнутых лопастей должны лежать в пределах от 22 до 38 и предпочтительно соответствовать 32 *м* в 1 сек. Приложены схемы устройств. М. Нагорский

38366 П. Способ и приспособление для удаления плавких и (или) растворимых примесей из старой бумаги. Я й м е, Б р а н ш е й д, Н ё й м а н (Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung schmelz- und bzw. oder lösbarer Beimengungen aus Altpapier. J a y m e G e o r g, B r a n s c h e i d F r i e d r i c h N e u m a n n H u b e r t u s), Пат. ФРГ 959149, 28.02.57

Для удаления из старой бумаги (Б) битумов и восков механич. измельчением волокон в присутствии воды и нерастворимых в воде органич. р-рителей при повышенной т-ре предложена обработка при т-ре ~ 40° водн. суспензии волокон (при плотности ~ 5%) в быстро вращающемся роторе типа так называемого «Stofflöser»; к массе при ее турбулентном движении прибавляют органич. р-ритель и щел. в-ва, вызывающие набухание (напр., NaOH, соду, силикат NaOH, олеат или резинат Na и др.), в кол-ве, зависящем от кол-ва примесей в Б, интенсивно перемешивают до полного эмульгирования примесей, удаляя их обычными способами; остающаяся небольшая часть тонкодиспергированных примесей не препятствует дальнейшей переработке, при которой рабочие части машины не загрязняются. Приложены схемы оборудования. П р и м е р. Старую Б, содержащую 10% битуминизированной бумаги (с содержанием 20% битума), загружают в наполненный водой ротор при интенсивном вращении массы с расчетом на получение 5%-ной суспензии, прибавляют NaOH (2% к бумаге) в виде 33%-ного р-ра и 5% от веса бумаги

тяжелого бензола (ТБ) с т. кип. 180—210° и одновременно с помощью отработанного пара поднимают т-ру до 40°. Через 30 мин. при действии р-рителя и механич. движения массы образуется тончайшая эмульсия. Массу концентрируют до 11%, удаляя бо́льшую часть битума (~70% от первоначального содержания) в виде дисперсии. В процессе возвращают ~80% оборотных вод, чем достигают экономии реактивов. Получаемая бумага свободна от пятен до и после смачивания бензолом или CCl_4 и по качеству отвечает частично проклеенной. Ю. Вендельштейн

38367 П. **Метод изготовления бумаги. Хилл, Кейн** (Method for making paper. Hill Justin D., Cain Dean J.) [The Lawrence paper Co.]. Пат. США 2767091, 16.10.56

Предложен способ изготовления многослойной бумаги (Б), в которой хотя бы один из внутренних слоев содержит битум (I), асфальт (II) или другие плавящиеся при высокой т-ре в-ва, придающие Б прочность, жесткость и водоустойчивость. Полученная Б в поверхностных слоях не содержит I и пригодна для упаковки пищевых продуктов и т. п. Слои, содержащие I, отливают из смеси тонкоизмельченного битумного материала и размолотого волокна, внешние слои — из обычной бумажной массы (БМ). I или II измельчают до частиц, проходящих через сито не крупнее 30 меш, при т-рах, при которых I не размягчается; смешение с БМ производят в обычном ролле, затем дополнительно в непрерывно действующем жордане и оттуда массу подают на бумагоделательную машину. На всем протяжении потока суспензия волокна и частичек I остается равномерно-взвешенной. При формировании листа т-ра массы остается ниже той, при которой I начинает размягчаться и только при прохождении Б через сушильную часть машины т-ру повышают, чтобы I или II, содержащиеся во внутренних слоях Б, расплавились и прочно соединили между собой слои в Б. Бумажная машина должна иметь сетку не более 70 меш. Т-ра в сеточной части машины не должна превышать 21°. Применяют I с т-рой пл. > 87°, в кол-ве ~40% от веса сухого в-ва бумаги. Описана аппаратура, дополнительная к обычно применяемой в бумажном произ-ве, необходимая для изготовления суспензий I перед подачей их в ролл. Обычный ролл снабжают крышкой в задней части — сюда подают суспензию I из аппарата для приготовления суспензии. В примере описано изготовление 4-слойной Б, с внесением в 2 внутренние слоя суспензии I, с т. пл. 104—110°. В измельчителе в суспензию подают частицы, проходящие через сито с диаметром отверстий 0,04 *см*. В ролле готовят массу, содержащую 40% I и 60% волокна. Обработку в ролле продолжают 0,5 часа. В ролл добавляют квасцы ~3% от веса всей массы для лучшего осаждения I на волокне. Вместо обычной сетки с 30—50 меш на сеточной части, изготовляющей слои с I, применяют сетку с 80 меш. Все слои Б соединяют на сукне машины и направляют полотно после отжимных прессов в сушильную часть машины, где I плавится и получается готовый лист многослойной Б, содержащей во внутренних слоях I. Приложена схема. А. Закощиков

38368 П. **Способ получения бумаги из минеральных волокон и волокон целлюлозы. Беше** (Verfahren zur Herstellung von Papier aus mineralischen Fasern und Cellulosefasern. Bösche Hermann) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 949801, 27.09.56

Для получения бумаги (Б) из минер. и целлюлозных волокон полотно из шлаковой или стеклянной шерсти тощего помола (СШ) с добавлением к ней небольших кол-в целлюлозного волокна жирного помола соединяют на 2-сеточной машине с тонким полотном из целлюлозного волокна жирного помола. Пример. К суспензии 200 *кг* СШ в 6000 *л* воды после освобождения от песка взмучиванием прибавляют ~15 *кг* сульфатной целлюлозы (СЦ) со степенью помола 80° ШР, содержащую 5% сухого в-ва; смесь подвергают легкому размолу в ролле 10—15 мин., сильно разбавляют в чане и направляют на нижнюю сетку машины. На верхнюю сетку наносят упомянутую суспензию СЦ с расчетом на получение толщины слоя 25—30 *г/м²*. Сначала пускают в ход верхнюю сетку и после выпуска безукоризненного слоя СЦ включают нижнюю сетку, устанавливая ее на получение листа любой общей толщины, напр. 0,2, 0,3 или 0,5 *мм*. Описанным способом получены образцы Б весом 200 и 275 *г/м²*, с разрывной длиной (средней) 1004 и 1143 *м*, при толщине соответственно 0,3 и 0,45 *мм*, растяжимостью (средней) 1,78 и 2,28%, сопротивлением продавливанию 1,0 и 1,4 *кГ/см²*, числом двойных перегибов продольных 441 и 239, поперечных 16 и 21, зольностью 60 и 62% и всасывающей способностью 130—120 *мм* и 140 *мм*. Б пригодна для изоляции кабелей и проводов. Ю. Вендельштейн

38369 П. **Способ получения твердой бумаги и ткани. Блум, Стел** (Verfahren zur Herstellung von Hartpapier und Hartgeweben. Bloem Herman, Stel Marinus) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Пат. ФРГ 962748, 25.04.57

Для получения твердой бумаги или твердой ткани, содержащей > 40 вес.% фенолформальдегидного продукта конденсации (ПК) (состоящего из полученного под действием NH_3 или амина фенолальдегидного конденсата и в данном случае химически связанного смягчителя — амида жирной к-ты, содержащей > 12 атомов С, напр., стеариламида, в кол-ве 2—7 вес.% от веса фенола), пропитку проводят по меньшей мере 45 вес.%-ной водн. неустойчивой, в данном случае бедной электролитами, дисперсией нерастворимого в воде, способного к отверждению ПК. Для предотвращения расслаивания дисперсии пропитывающую жидкость заставляют циркулировать между чаном (Ч) и ванной для пропитки (ВП). Приведена схема аппаратуры, включающей Ч, в котором при размешивании готовят эмульсию (Э) ПК, последнюю накачивают в ПВ с мешалкой, из которой через перелив Э возвращают в Ч. Обрабатываемую бумагу последовательно пропускают через вальцы, погруженные в ПВ, через пару отпрессовывающих вальцев, через приспособление для удаления избытка Э с поверхности и через направляющие вальцы в сушильную печь для сушки. Обработанную бумагу нарезают, складывают в штабели и подвергают горячему прессованию для отверждения ПК. Пример. Смесь 1500 *мл* 40—45%-ного крезола, 1270 *мл* 40%-ного CH_2O, 64 *г* стеариламида и 100 *мл* 25%-ного NH_3 кипятят 15 мин. и отгоняют в вакууме 550 *мл* воды. При размешивании остатка образуется Э; при помешивании в Э погружают лист бумаги, пропускают между двумя стеклянными стержнями, сушат 10 мин. при 125° и отверждают 20 мин. при 160° в прессе. Содержание смолы — 49% от веса сухой пропитанной бумаги, поверхностное и внутреннее сопротивление $> 10^{12}$ *ом*. После погружения бумаги в воду на 24 часа сопротивление падает соответственно до $3 \cdot 10^{11}$ и $1{,}5 \cdot 10^{11}$ *ом*. Для бумаги, обработанной спирт. р-ром ПК до содержания его 45%, поверхностное и внутреннее сопротивление также $> 10^{12}$ *ом*; после 24-часовой обработки водой сопротивление падает соответственно до $2 \cdot 10^{8}$ и $3{,}5 \cdot 10^{8}$ *ом*. Ю. Вендельштейн

38370 П. **Способ подготовки бумаги для плоской офсетной печати** (Clichés pour l'impression par for-

mes plates et leur procédé de fabrication.) [Colombia Ribbon and Carbon Manufacturing Co., Inc.]. Франц. пат. 1114447, 12.04.56

Водопроницаемую бумагу, имеющую слабую механич. прочность, во влажном состоянии обрабатывают водн. р-ром гидрофильного коллоида, содержащим отверждающее в-во (ОВ) для этого коллоида и летучий ингибитор для ОВ. Р-р гидрофильного коллоида содержит 0—20% минер. наполнителя по отношению к весу сухого покрытия. Вязкость его от 10 до 300 *спуаз*. Примеры рецептур композиций в вес.%: 1) карбоксиметилцеллюлозы Na (I) 2,75, воды 66,0, глицерина (II) (р-ритель) 2,0, $CuSO_4$ 1,0, аммиак (III) (ингибитор отверждения) 0,5; 2) 2,75 I, 18,2 воды, 2,5 II, 3,0 $CuSO_4$, 1,0 $Al_2(SO_4)_3$, 1,0 Cr_2O_3, 2,0 III; 3) 1,9 I, поливинилового спирта 0,7, воды 94,5, 2,5 II, 1,0 $CuSO_4$, 0,5 III. Смоченную р-ром бумагу подсушивают при т-ре ~65° 2—3 мин. под ИК-лучами. Полученное покрытие нерастворимо в воде. Н. Аграненко

38371 П. Способ получения копировальной бумаги. Панкоке (Verfahren zur Herstellung von Kohlepapier. Pankoke Karl.) [Fa. Günther Wagner]. Пат. ГДР 11811, 23.06.56

Доп. к пат. ГДР 10412 (см. РЖХим, 1958, 23546), заключается в нанесении не только на лицевую, но и на обратную сторону сырой бумаги шелковки (Б) слоя светонепроницаемого пигмента и связующего. при этом слой лицевой стороны содержит предпочтительно черный, а обратной стороны — цветной пигмент толщиной (в готовом виде) 6—8 *г/м²*. Пример. На лицевую сторону Б (10—21 *г/м²*) наносят смазыванием или печатанием промежуточный слой (на основе синтетич. смолы, состав слоя приведен в главном патенте) и поверх него — копировальный слой. На обратную сторону наносят слой, напр., из 60 вес.% цветного пигмента и 40 вес.% связующего (исключается применение воскоподобных в-в), растворенных в органич. р-рителе, с расчетом на толщину 6—8 *г/м²* после удаления р-рителя. Сама Б может быть окрашена в любой, в данном случае в черный цвет. Пример состава слоя оборотной стороны (в вес. ч.): растворимой в спирте синтетич. или природной смолы 22, красной окиси Fe 10, красного лака 15, титановых белил 10, метанола 28 и этилгликоля 15.
Ю. Вендельштейн

38372 П. Просвечивающая бумага и способ ее получения. Эйкок, Келли (Transparentized paper and method of making. Aycock Benjamin F., Kelley Louis E.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2765243, 2.10.56

Просвечивающую бумагу (Б) изготовляют пропитыванием Б композицией из р-ра, содержащего не менее 40% смеси из: а) 55—70 вес. ч. соединения одноатомного спирта, содержащего гидрофобную углеводородную группу с 8—24 атомами С (напр., дициклопентилового или *н*-октилового), и моноглицерида жирной к-ты, содержащего 8—24 атома С (напр., моноолеата или моностеарата глицерина); б) 45—30 вес. ч. метилолмочевины с частично алкилированными метил-, этил-, или изопропилгруппами, совместимой с соединением (а) [напр., продукта, получаемого конденсацией смеси 1,5—3 молей CH_2O, не менее 0,5 моля спирта, напр. CH_3OH, спирта или изопропанола, и 1 моля мочевины (I)]. Пропитанную бумагу нагревают в течение: от нескольких секунд до нескольких минут при 50—120° для взаимодействия между спиртом и производным мочевины до устранения клейкости поверхностного слоя. Примеры (в вес. ч.): 1) К смеси 96 ч. CH_3OH, 18 ч. 36,3%-ного водн. р-ра CH_2O и 78,5 ч. 91%-ного параформальдегида прибавляют 10%-ный р-р NaOH до pH 8,5, нагревают до получения прозрачного р-ра, прибавляют 60 ч. I, снова устанавливают pH 8,5 и нагревают 20 мин. при 70—75°, добавляют р-р H_3PO_4 в CH_3OH до pH ~3,5, нагревают с обратным холодильником 15 мин., охлаждают до 55°, прибавляют р-р щелочи до pH 7,2, нагревают в вакууме для удаления летучих в-в и получают прозрачный бесцветный метилированный метилол-I (MMI) с вязкостью *G* по шкале Гарднер-Холдта при 70% твердых в-в; 50 ч. сиропа MMI смешивают с 50 ч. дициклопентилового спирта и 1 ч. *n*-толуолсульфокислоты. Полученную смесь с помощью вальцев наносят на 5,4 *кг* чисто-тряпичной основы восковки с расчетом на содержание в пропитанной Б 25% нелетучих в-в, оставляют на ночь для вызревания и отверждают 20 сек. при 120°; поверхность получаемой Б не клейкая, прозрачность 65%, способность выдерживать перегибы больше, чем у необработанчой и увеличивается со временем. Обработанная Б восприимчива к чернилам и карандашу и не повреждается при стирании резинкой. 2) 25 ч. сиропа MMI (пример 1) смешивают с 25 ч. дициклопентилового спирта, 0,25 ч. *n*-толуолсульфокислоты и 50 ч. изопропанола и пропитывают бумагу как в (1) до содержания 8,9%, отверждают 30 сек. при 120° и получают просвечивающую бумагу того же качества, что в (1). 3) Б с несколько меньшей прозрачностью получают обработкой сульфитно-целлюлозной основы смесью 50 ч. сиропа MMI с 50 ч. моноглицерида жирных к-т соевого масла и 0,5 ч. этансульфокислоты, как катализатора. Близкие к (1) и (2) результаты получают при применении *н*-октанола в качестве спирта. Непрозрачность определяли по соотношению света, отраженного от черного и белого ($MgCO_3$) фона, с наложенным на них листом бумаги (при измерении фотометром, за 100% принято отражение света от непокрытого бумагой фона $MgCO_3$); процент прозрачности = 100 — процент непрозрачности. Ю. Вендельштейн

38373 П. Способ получения водных эмульсий гидрофобных восков с повышенной температурой плавления, применяемых в бумажной промышленности. Карпантье (Procédé d'obtention d'émulsions aqueuses de céroïdes hydrophobes à point de fusion élevé, émulsions ainsi obtenues et leurs applications. Carpentierk R.) [Manufactures de Produits Chimiques du Nord (Ets Kuhlmann)]. Франц. пат. 1119321, 19.06.56

Эмульсии (Э) гидрофобных восков с повышенной т-рой плавления (> 110°), применяемые при изготовлении гидрофобных материалов в бумажной пром-сти, получают смешиванием воска (парафина) для понижения т-ры плавления парафина с по меньшей мере одной жирной к-той (напр., олеиновой, линоленовой, пальмитиновой, стеариновой, лауриновой, миристиновой, монтановой или др.) и введением расплавленной смеси в р-р мыла из жирной к-ты и амина, напр. моно-, ди- или триэтаноламина, изопропиламинов, морфолина, этилендиаминов, их гомологов или их смесей. Э можно разбавлять, сохраняя дисперсность; Э легко подвергаются флоккуляции под действием к-т или кислых солей, напр. ацетата или сульфата Al, квасцов и т. п., удерживаясь при этом на бумажной подложке. Примеры. а) В 1 *л* природной воды растворяют 100 *г* триэтаноламина, прибавляют 100 *г* стеариновой к-ты и доводят до слабого кипения при размешивании, избегая образования пены. В р-р мыла вносят при размешивании сплавленную при 99—100° смесь 400 *г* воска Фишера с т. пл. 100—110° и 100 *г* стеариновой к-ты; после охлаждения до 80° постепенно прибавляют 300 *мл* холодной воды и, продолжая размешивать, охлаждают Э до 40°. б) Аналогично (а), стеариновую к-ту заменяют олеиновой; в этом случае можно применять парафин с т. пл. на 100—120° выше, чем воск Фишера. в) Аналогично (а) и (б), но триэта-

коламин заменяют равным по весу кол-вом морфолина. Ю. Вендельштейн

38374 П. **Способ получения водных эмульсий неомыляемых гидрофобных восков, устойчивых к флокуляции.** Карпантье (Procédé de préparation d'émulsions aqueuses de céroïdes hydrophobes non saponifiables résistant à la floculation. Carpentier R.) [Manufactures de Produits Chimiques du Nord (Ets. Kuhlmann)]. Франц. пат. 1119320, 19.06.56

Для получения устойчивых к флоккуляции водн. эмульсий (Э) неомыляемых гидрофобных восков, содержащих анионные или неионные поверхностно-активные в-ва, предложена предварительная флоккуляция готовых Э обработкой к-той, напр. HCl или CH_3COOH или одной из их солей с металлами или любой другой к-той, способной образовать растворимую соль амина (или другие основания) и выделить свободную жирную к-ту, в кол-ве, обусловленном заданной степенью устойчивости. Патентуется применение получаемых Э к обработке и отделке волокнистых материалов, в частности для придания бумаге непроницаемости, ее лощения, лакировки и пр. Примеры. а) К 1 *л* водопроводной воды прибавляют ~ 50 *г* триэтаноламина и 100 *г* стеариновой к-ты (I), доводят до легкого кипения, в полученный гель вливают при сильном размешивании 4—500 *г* парафина 58/60, расплавленного при $\sim 90°$. Полученную Э охлаждают до $\sim 40°$, переносят в смеситель, где обрабатывают ацетатом Ca или $CaCl_2$ в кол-ве, достаточном для превращения $1/2$ взятого стеарата триэтаноламина в стеарат Ca. б) Как в (а), но при охлаждении Э к ней прибавляют 100 *г* продукта соединения 12 молей окиси этилена с I. По охлаждении переносят в смеситель и прибавляют р-р соли Ca в кол-ве, отвечающем стехиометрич. кол-ву I, введенной в виде мыла. в) Э получают из 1 *л* воды, 150—200 *г* I, 75—100 *г* триэтаноламина и 440 *г* воска Фишер — Тропша с т. пл. 105—110° и обрабатывают солью Ca из расчета на связывание $1/2$—$2/3$ введенной I. г) Как в (в), но при охлаждении прибавляют 150 *г* продукта соединения 6 молей окиси этилена с 1 молем изооктилфенола. Ю. Вендельштейн

38375 П. **Эластичные каландровые вальцы для обработки бумаги и способ их изготовления.** Рёлен, Гётель (Elastische Kalanderwalze zur Papierbearbeitung sowie Verfahren zu ihrer Herstellung. Roelen Otto, Göthel Herbert) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 954934, 27.12.56

Патентуется для изготовления верхнего слоя вальца (В) состав материала из макромолекулярных углеводородов, предпочтительно из высокомолекулярного полиэтилена (ПЭ) (с мол. в. > 50 000, предпочтительно > 100 000). ПЭ можно применять в виде пористого или желированного материала для изготовления пластинок, секторов или тела В. Сердцевину В можно изготовлять из другого материала, напр. дерева, металла или пластмассы и покрывать с поверхности более или менее толстым слоем ПЭ; можно также спрессовывать на шипах пленки из непористого, желированного ПЭ и накатывать их на поверхность В. Спеканием порошка ПЭ при 130—300° получают ПЭ с пористостью от < 10 до > 50%, обладающий совершенной способностью к смачиванию и впитыванию воды, эластичностью и прочностью к растяжению. Относительно более пористые В пригодны для сильно увлажненных бумаг и бумаг с высоким глянцем, менее пористые — для бумаг, переносящих высокие давления при относительно больших скоростях пробега. Патентуемый материал выдерживает т-ры 75—120° без заметного размягчения и обладает высокой прочностью, допускающей его преимущественное применение во фрикционных каландрах. Ю. Вендельштейн

См. также: Строение целлюлозы и св-ва 38475, 38386, 38515. Св-ва эфиров целлюлозы 38511—38513. Использование отработанных щелоков 37524, 38442, 38453. Усовершенствование конструкции выпарных установок 38389. Определение ClO_2 в р-рах для отбелки 35924. Очистка воды для цел.-бум. пром-сти 36680, 36715

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *К. М. Маркузе, А. И. Матецкий*

38376. **Жесткость, гигроскопическая влажность и структура волокон.** Мередит (Rigidity, moisture and fibre structure. Meredith R.), J. Text. Inst. Trans., 1957, 48, № 6, 163—174 (англ.)

Модуль сдвига *G* для различных волокон (В) определен при различных значениях относительной влажности воздуха (*h*). Для снятия внутренних напряжений исследуемые В в течение двух суток выдерживались при 100% *h*, а затем 3 раза подвергались ступенчатому изменению *h* от 0 до 100%. Затем в термостате при 25 ± 0,1° измерялись периоды колебаний *T* торсионных маятников, подвешенных на испытуемых В. Относительное уменьшение модуля сдвига *G* рассчитывалось по ф-ле $G/G_0 = (l/l_0)^3(v_0/v)^2(T_0/T)^2$, где l и l_0 — длины, а v и v_0 — объемы соответственно влажного и сухого В, и T и T_0 — соответствующие периоды колебаний маятника. Приведенная ф-ла выведена из ф-лы для жесткости (Г): $\Gamma = 8\pi^3 Il/T^2$, где I — момент инерции маятника, с учетом того, что $\Gamma = \varepsilon GS^2$, где ε — фактор, зависящий от формы поперечного сечения В, а S — площадь поперечного сечения В. Гигроскопич. влажность В измерялась в пробах весом по 30 *мг* с помощью взвешиваний на кварцевых спиралях. Для модулей сдвига в сухом состоянии получены следующие средние значения: рами 0,072; мерсеризованный хлопок 0,062; фортизан 0,111; вискозное волокно 0,324; шерсть 0,191; найлон 0,072. Приведены таблицы содержания гигроскопич. влаги (М) в указанных В в зависимости от *h*. Зависимость *g* от М для целлюлозных В согласуется с ф-лой Пайрса $\ln(G/G_{65}) = -0{,}82\ (M/M_{65} - 1)$, где G_{65} и M_{65} — модуль сдвига и гигроскопич. влажность при 65%-ной *h*. Данные для шерсти и найлона отклоняются от этой ф-лы. Полученные результаты интерпретированы в свете двухфазной теории адсорбции воды В, предложенной Пайрсом, а также Хэйльвудом и Хорробином. По этой теории при разрыве возникающих между OH-группами целлюлозы водородных связей создаются активные участки, в каждом из которых присоединяется 1 молекула воды. Таким образом к одному глюкозному остатку целлюлозы присоединяется 3 молекулы воды, к одному аминокислотному остатку шерсти 1 молекула воды и к одному остатку найлона 2 молекулы воды. Эта гидратационная вода называется *a*-водой. Кроме нее под действием мол. сил сцепления В поглощает другие молекулы воды, называемые *b*-водой. Вода *a*, разрывая водородные связи, снижает модуль сдвига, а вода *b* не влияет на него. У шерсти гидратационная вода *a'*, присоединенная к боковым цепям, не влияет на модуль сдвига. На этой основе выведена колич. зависимость для вычисления содержания *a*-воды в В при различных *M*. В. Штуцер

38377. **Значение хлопкового волокна как текстильного сырья.** Нанджундая (Cotton fibre — nature's gift to mankind. Nanjundayya C.), Altech, 1956—1957, 6, 53—67 (англ.)

38378. Потеря прочности хлопкового волокна и методы ее определения. Чжэнь, Жаньхуа, 1955, № 6, 228—233 (кит.)

Обзор (современные представления о строении целюллозы и ее деструкции; причины уменьшения прочности ткани в процессах обработки и при хранении; методы определения степени повреждения). А. Зоннтаг

38379. Связь между содержанием нецеллюлозных компонентов льняного волокна и его прядильной способностью. Кучман (The relation of the noncellulosic constituents of flax fibre to its spinning quality. Couchman Jean F.), J. Text. Inst., 1955, 46, № 12, T742—T758 (англ.)

При сопоставлении состава фракций, растворяющихся при обработке отдельных образцов льняного волокна водой и р-рами NaOH различных конц-ий, установлено, что в качеств. составе соответствующих р-ров существенных отличий не обнаруживается. Но колич. содержание отдельных в-в заметно изменяется для отдельных разновидностей льна, причем эти отличия особенно заметны в наиболее легко растворимых фракциях. Водорастворимые в-ва удерживаются на поверхности волокон, по-видимому, за счет водородных связей. Фракция, растворимая в Н/50 NaOH, характеризуется наибольшим содержанием OH-групп. Предполагается, что в-ва этой фракции образуют сеть боковых цепей в полостях аморфных участков и, возможно, связываются с другими примесями с помощью эфирных связей. Некоторая часть более прочно связанных нецеллюлозных примесей может быть присоединена к главным целлюлозным цепям за счет сил первичной валентности, но в основном и здесь действуют водородные связи. Выявлено, что для высокосортного льна характерны низкие значения содержания растворимых в воде примесей (в частности, уроновых ангидридов) и растворимого в $NaClO_2$ лигнина, а также высокие показатели вязкости медноаммиачных р-ров. Признаками хорошего качества льна являются также более высокое содержание примесей, растворимых в Н/50 NaOH, и меньшее содержание в-в, растворимых в р-рах NaOH более высоких конц-ий. Для образцов льна низкого качества обнаружены распад и окисление содержащегося в растворимой в Н/50 NaOH фракции гексозана (по-видимому глюкозана) с образованием уронового ангидрида, что вызывает увеличение содержания в-в, растворимых в воде, и уменьшение показателя растворимости в NaOH. Эта р-ция приводит к повышению жесткости и снижению гибкости и пластичности волокон, а иногда и к разрушению главных целлюлозных цепей. К. Кузнецова

38380. Влияние на шерсть обработки в кипящих водных растворах. III. Растворы кислот и кислых солей. Периман (The effect on wool of boiling in aqueous solutions. III. Acids and acidic salt solutions. Peryman R. V.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 10, 455—459 (англ.)

Степень повреждения шерсти (Ш) при кипячении в р-рах к-т, определяемая по увеличению растворимости ее в щелочи или бисульфитмочевине, зависит от характера применяемых к-т. Двуосновные к-ты (H_2SO_4, $C_2H_2O_4$) более активны, чем одноосновные. Так, после кипячения в течение 90 мин. в р-рах, характеризуемых значением pH при 20° (pH_{20}) 2,4, растворимость Ш в щелочи увеличилась с 13,4 до 27,1% для H_2SO_4; 22,8 — для $H_2C_2O_4$; 19,3 — для HCl; 18,5 — для HCOOH и 19,0 — для H_3PO_4. При прибавлении к кислым р-рам нейтр. солей выбираемость к-ты Ш увеличивается, что способствует гидролизу амидов и пептидов. Однако опыты показывают, что при кипячении Ш в кислых р-рах в присутствии соли растворимость ее в щелочи уменьшается. Такое «кажущееся» защитное действие соли можно объяснить тем, что вследствие изменения констант диссоциации при повышенной т-ре pH этих р-ров повышается в большей степени, чем pH р-ров одних к-т, причем с увеличением конц-ии соли pH_{100} (pH при 100°, определявшийся экстраполяцией на основе результатов измерений pH при 85 и 95°) резко возрастает, что компенсирует влияние повышения конц-ии соли на повреждение Ш. Разница между pH_{20} и pH_{100} особенно велика у смесей H_2SO_4-Na_2SO_4 и значительно меньше у смесей других к-т с соответствующими солями. Миним. изменение Ш при кипячении дает р-р Na_2SO_4 с муравьиной к-той (при pH_{20} 3,34). При увеличении продолжительности кипячения до 6 час. наибольшее повреждение Ш, линейно увеличивающееся во времени, дает р-р Na_2SO_4-H_2SO_4. Незначительное увеличение повреждения Ш в тех же условиях вызывают р-ры HCOOH-Na_2SO_4 и CH_3COOH-Na_2SO_4.

Сообщение II см. РЖХим, 1956, 33720. О. Славина

38381. Поглощение световых лучей шелком-сырцом и другими его разновидностями. Хаттори, Вакаяма, Мидзуи (Hattori Tatsukichi, Wakayama Kazuo, Mizui Kenzi), Нихон сансигаку дзасси, J. Sericult. Sci. Japan, 1957, 26, № 5, 361—367 (японск.)

38382. Пожелтение шелка. Йосида, Като (Yoshida Zen ichi, Kato Masaru), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 4, 274—276 (японск.)

Наблюдали пожелтение под действием солнечного света в течение периодов до 25 час. (1) 0,1%-ного р-ра триптофана (I), (2) смеси равных объемов 0,1-ного I и 0,01%-ного тирозина (II), и (3) 0,01%-ного II в присутствии или в отсутствие газообразного или растворенного O_2. При контакте с O_2 наблюдается изменение цвета 1-го и 2-го р-ров. Аналогичные опыты проведены со смесями р-ров (1) или (2) с равным объемом 0,1%-ных р-ров гистидина, аргинина или фенилаланина; эти смешанные р-ры желтели, тогда как р-ры указанных аминокислот без I оставались бесцветными. Хроматографией на бумаге из шелка-сырца экстрагированы 3 вида неидентифицированных флуоресцирующих в-в; изучение их влияния на окрашивание р-ров (1), (2) и (3) под действием солнечного света показало, что они, по-видимому, не оказывают промотирующего действия. Выявлена основная роль **I** в процессе пожелтения шелка под действием света. Э. Тукачинская

38383. Применение искусственных волокон «фибро» и «фибролан» в производстве ковров и способы их крашения. Читем (Fibro and fibrolane in the carpet trade with particular reference to dyeing. Cheetham R. C.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 5, 189—198, Discuss, 198—199 (англ.)

Приведены цифровые данные, характеризующие использование различных искусств. волокон (в том числе вискозного штапельного «фибро» и белкового «фибролан») в произ-ве ковров. Наряду с описанием свойств волокон отмечено, что для большего их соответствия требованиям коврового произ-ва их подвергают спец. обработкам (придание устойчивой извитости, обработка для уменьшения загрязняемости и др.). Искусств. волокна применяют в различных смесях с введением в состав последних также шерсти. Рассмотрены вопросы подготовки к крашению и крашения (в массе, в волокне и в пряже). С. Светов

38384. Пожелтение найлона. Стейгер (The yellowing of nylon. Steiger Fred H.), Text. Res. J., 1957, 27, № 6, 459—465 (англ.)

Найлон (Н) всех разновидностей, в особенности обработанный синтетич. смолами, в процессах термо-

фиксации и при носке обнаруживает заметное пожелтение (П). Обработки Н мочевиноформальдегидной смолой, а также метоксиметилированным меламином увеличивают П при нагревании примерно в одинаковой степени при использовании в качестве катализатора $(NH_4)_2HPO_4$. Повышение т-ры также усиливает П. Но ткань из стеклянного волокна (без Н), промытая теплой конц. H_2SO_4 и обработанная смолами при нагревании < 5 час. до 149° не желтеет. Это указывает, что П связано с взаимодействием смолы с Н. После удаления смолы с пожелтевшего Н гидролизом по Никкерсону П сохраняется, из чего следует, что оно вызывается образованием цветных продуктов активными (преимущественно NH_2) группами Н. Это подтверждается снижением способности к П дезаминированного Н. Но вместе с тем после кислотного гидролиза П вновь увеличивается. Действие УФ-лучей на Н увеличивает его способность к П при нагревании. Действие на Н уксусного ангидрида, реагирующего с NH_2-группами, напротив, снижает П. Такой же эффект вызывает блокирование NH_2-групп в результате обработки мочевиной. В. Штуцер

38385. **Синтетические волокна и их облагораживание. Полиакрилонитриловые и акриловые волокна. III—XXII.** **Поцца** (Le fibre sintetiche e la loro nobilitazione. Le fibre poliacrilonitriliche o fibre acriliche. III—XXII. Pozza Girolamo), Fibre e colori, 1955, 5, № 11, 409—414, № 12, 449—452; 1956, 6, № 1, 21—24; № 2, 49—53; № 3, 83—88; № 4, 125—130; № 5, 161—166; № 6, 213—216; № 7, 251—254; № 8, 283—288; № 9, 323—329; № 10, 371—376; № 11, 399—403; № 12, 439—442; 1957, 7, № 1, 9—12, № 2, 49—53; № 3, 87—89; № 4, 125—130; № 5, 161—166 (итал.)

Обзор (строение и хим. состав, физ. и хим. свойства, методы обработки в процессах отделки, крашения и печатания, применяемые красители, способы крашения смешанных изделий, методы распознавания в смесях). Сообщение I, II см. РЖХим, 1956, 41548. А. Матецкий

38386. **Зависимость деструкции целлюлозных волокон в гипохлоритных растворах от окислительно-восстановительного потенциала и значений rH и pH.** **Фойгтлендер** (Schädigung von Zellulosefasern durch Hypochlorit in Abhängigkeit von Redox-Potential, rH und pH-Wert. Voigtländer Günther), Dtsch. Textiltechn., 1957, 7, № 10, 573—574 (нем.)

На основе измерения и расчета значений окислительно-восстановительного потенциала и rH 1 *M* р-ра гипохлорита определена зависимость этих значений от pH среды. Наиболее резкое понижение прочности обрабатываемых волокон происходит при pH 6—8. Отбеливающее и вместе с тем деструктирующее воздействие гипохлорита является функцией значений rH и конц-ии HOCl, определяемых в свою очередь показателем pH р-ра. Поэтому в условиях практич. работы следует в основном регулировать лишь величину pH р-ра. С. Зеликман

38387. **Новый способ беления тканей вросправку действием $NaClO_2$.** **Беверсдорф** (A new techique in open width bleaching of textiles with sodium chlorite. Bewersdorf Wolfgang), Pakistan Text. J., 1957, 8, № 2, 69—72 (англ.)

Фирмой Менцель (ФРГ) сконструирована установка для беления тканей (Т) врасправку действием $NaClO_2$. Суровую Т после опаливания пропускают через натяжные ролики и направляющее приспособление в ванну из нержавеющей стали с р-ром $NaClO_2$ без нагрева. Верхние подшипники роликов расположены над уровнем р-ра; нижние подшипники изготовлены из углерода. Затем Т проходит через отжимное устройство с пневматич. регулированием. Скорость движения Т 13,6—52,4 *м/мин*. Пропитанную р-ром $NaClO_2$ Т в кол-ве 7300—9100 *м* накатывают на ролики в одной из трех имеющихся камер (К) при одновременной обработке паром. Когда в одной из К происходит накатка Т, в другой идет процесс беления, а в третьей — раскатывание Т, поступающей затем на промывку. К имеют по 2 двери, изнутри покрыты тепловой изоляцией толщиной ~ 5 *см* и листами этернита, а снаружи облицованы листовым алюминием, предохраняющим от коррозии. Управление установкой автоматизировано и производится с центрального пульта. В. Штуцер

38388. **Усовершенствование мерсеризационной машины.** **Чэнь Жэнь-цзин**, Жаньхуа, 1955, № 4, 158, 159—162 (кит.)

Рекомендуются: 1) установка масляного насоса с автоматич. регулированием при его агрегировании с рычажным приспособлением, контролирующим давление отжимных валов в плюсовках мерсеризационной машины; 2) использование в плюсовках более твердых резиновых валов, несколько утолщающихся в центральной части; 3) устранение происходящего при освобождении ткани свободного падения прижимающих пластинок в клуппах, вызывающего деформацию поверхности ткани, с помощью спец. приспособления, замедляющего опускание этих пластинок; 4) замена выщелачивателей с прямым дном более совершенными с наклонным дном, разделенным на секции, и заслонами у перегородок, направляющими р-р на дно секции. А. Зоннтаг

38389. **Усовершенствованные конструкции выпарных установок.** **Хуан Юань-кай**, Жаньхуа, 1955, № 4, 153—157, 158 (кит.)

Обзор конструкций и работы установок для регенерации отработанных щел. р-ров. Библ. 4 назв. А. Зоннтаг

38390. **Замасливание шерстяной, а также вигоневой пряжи и лоскута.** **Хёйзер** (Schmälzen für Streichgarne, Baumwollimitatgarne und für Reiß-Spinnstoffe. Heuser E.), Z. ges. Textilind., 1955, 57, № 8, 410—412, 415; № 9, 500—502 (нем.)

Основными материалами для замасливания является минер. масла (ММ), жирные к-ты (олеин), а также жиры (триглицериды). В качестве эмульгаторов применяют неионогенные сложные полигликолевые эфиры олеиновой, рициновой и других жирных к-т и простые полигликолевые эфиры жирных спиртов. Смеси таких эмульгаторов с ММ образуют составы, способные при слабом перемешивании в водн. среде быстро образовывать устойчивые тонкодисперсные водн. эмульсии, что обеспечивает их легкое вымывание. Описаны методы определения состава эмульсий, а также их испытаний на устойчивость и вымываемость. При длительном хранении или запаривании замасленной ММ пряжи верхние ее слои на початках приобретают трудно удаляемую желтизну. Объясняется это тем, что некоторые ароматич. составные части ММ реагируют с в-вом шерсти с образованием очень стабильных соединений типа красителей. О. Славина

38391. **Теории крашения.** **Уиттакер** (Theories of dyeing. Whittaker C. M.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 7, 401 (англ.)

Письмо в редакцию по поводу недостаточно популярного изложения теории крашения в статьях Тернера и Питерса (РЖХим, 1957, 69901). Л. Б.

38392. **Вопросы теории и практики крашения пряжи на бобинах.** **Фромейер** (Aus Theorie und Praxis der Kreuzspulfärberei. Frohmeyer Rolf), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, 5, № 4, 250—251 (нем.)

При крашении пряжи на бобинах необходимо обеспечивать свободную и равномерную намотку пряжи, равномерное давление на бобины, правильный выбор

красителей с учетом материала аппарата, надлежащую последующую промывку. В. Штуцер

38393. Опыт «одностороннего крашения» ткани азокрасителями. Цзян Жэнь-лу, Жаньхуа, 1955, № 8, 330 (кит.)

Для одностороннего крашения ткани применяют способы нанесения и распределения красителя (К): 1) пульверизацией р-ра К; 2) при помощи спец. вала; 3) путем повторного одностороннего нанесения слоя К; 4) действием одностороннего нагрева пропитанной р-ром К ткани на нагретых валах, вызывающего миграцию частиц К к нагреваемой поверхности ткани. А. Зоннтаг

38394. Измерение окислительно-восстановительного потенциала кубовых красителей. Вейнгартен (Messung des Redoxpotentials von Küpenfarbstoffen. Weingarten R.), Melliand Textilber., 1957, **38**, № 8, 913—917 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Использование показателя rH (отрицательный lg величины равновесного давления водорода над окислительно-восстановительной системой) для характеристики свойств кубовых красителей (КК) представляет ряд преимуществ, но удобных способов определения rH пока не найдено, что заставляет пользоваться данными измерения окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП). Для измерения ОВП р-ров лейкосоединений (I) КК проводилось их титрование в спец. колбе р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$ (а при необходимости определения также содержания $Na_2S_2O_4$ — р-ром $K_2S_2O_8$). Кривые титрования показывают, что при наличии избытка $Na_2S_2O_4$ ОВП почти не меняется, но по израсходовании $Na_2S_2O_4$ довольно быстро растет и устанавливающееся его новое значение соответствует ОВП I. После оттитрования последнего наблюдается новый скачок ОВП. Метод удобен для контроля состава красильных р-ров в произ-ве так как малое изменение ОВП в начале титрования указывает на наличие достаточного избытка $Na_2S_2O_4$. Каждый КК характеризуется определенным ОВП, причем для изомеров эти значения обычно близки, но введение ОН-групп в антрахиноновые ядра и асимметричное расположение заместителей снижают ОВП I. КК с высокими значениями ОВП I дают окраски с большой прочностью к действию кипящего р-ра Na_2CO_3. В. Штуцер

38395. Крашение и термическая обработка триацетатного волокна арнел. Фортесс, Майлс, Салвин, Шёнеберг (Dyeing and heat treatment of arnel triacetate. Fortess Fred, Myles William J., Salvin Victor S., Schoeneberg Werner A.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, **45**, № 4, P88—P94, P105 (англ.)

Термическая обработка (ТО) не только стабилизирует, но и повышает прочность и термоустойчивость изделий из арнела (А), а также улучшает их прокрашивание (краситель диффундирует в глубь волокон) и повышает прочность окрасок к мокрым обработкам и к действию дымовых газов и кислорода. Интенсификаторы-носители (наиболее эффективен — трипропилфосфат) облегчают накрашивание А дисперсными красителями, особенно при малых модулях ванны (от 1 : 5 до 1 : 15). Беление А проводят, применяя $NaClO_2$ или NaClO, в кислой среде после ТО, поскольку последняя ухудшает исходную белизну А. При крашении смесей А с другими волокнами ТО также необходима. См. РЖХим, 1957, 16936. Н. Абрамова

38396. Крашение гидрофобных волокон. Часть I. Влияние кислот и реагентов, вызывающих набухание, на активность взаимодействия орлона 42 с анионным азо-красителями. Скинкл, Денио (Dyeing of hydrophobic fibers. **Part I. Effect of acids** and swelling agents on the dyeing of Orlon 42 with **an** anionic azo dye. Skinkle John H., Denio Alan A.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, **46**, № 19, 706—708 (англ.)

Изучение влияния к-т (HCl, H_2SO_4; HCOOH, CH_3-COOH) на активность взаимодействия орлона 42 (I) с анионными азокрасителями (АК) показало, что с понижением pH р-ра способность I окрашиваться сильно возрастает вследствие понижения ζ-потенциала волокна и активации участков сополимера, к которым присоединяется АК. HCOOH повышает способность окрашиваться в большей степени, чем другие органич. и минер. к-ты при одинаковых значениях pH. Поэтому применение HCOOH при pH 3 рекомендуется для крашения смешанных изделий из I и целлюлозных волокон. Амины, альдегиды и замещ. амины при их введении в красильный р-р не оказывают влияния на способность окрашиваться в отличие от амидов, заметно ее повышающих в кислой среде.

Предполагается, что растворение I в диметилформамиде обусловлено влиянием амидной группы. Рекомендуемый метод применения АК при крашении I — обработка в течение 1 часа в кипящем р-ре, содержащем HCl или HCOOH совместно с реагентами, вызывающими набухание I. К числу последних относятся, напр., мочевина, ацетамид, роданистый аммоний при их применении в кислой среде. А. Болденко

38397. Практика крашения полиакрилнитрильных волокон по сандокриловому способу. Эгли (Erfahrungen aus der Praxis beim Färben von Polyacrylnitrilfasern nach dem Sandocrylverfahren. Egli Hermann), Textil-Rundschau, 1956, **11**, № 9, 527-530 (нем.)

Преимущество сандокрилового способа, при котором ионы Cu^{2+} переводят в Cu^{2+}, не пользуясь спец. восстановителями, в том, что здесь устраняется разрушающее действие восстановителя на красители (К) в красильном р-ре. Для отдельных К, образующих мутные р-ры в присутствии воздуха, рекомендуется добавка глюкозы (5 *г/л*). Ткани из смесей полиакрилонитрильных волокон и шерсти по этому способу не красят, так как кислотные К в этих условиях преимущественно выбираются шерстью. В смесях с целлюлозными волокнами сначала окрашивают последние К кубовыми или прямыми с последующей обработкой солями Cu, а затем полиакрилнитрильные волокна по сандокриловому способу. З. Панфилова

38398. О прочности окрасок к «перекрашиванию» и мокрой декатировке. Фальдик (Einiges über die Überfärbe- und Pottingechtheit. Faldik Hubert), Melliand Textilber., 1956, **37**, № 10, 1205—1208 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Окраски аналогичными красителями (К), выпускаемыми различными фирмами, имеют различные показатели прочности к «перекрашиванию», обнаруживая, напр., отличия в восприятии К, применяемых для окрашивания других компонентов смешанных изделий. Это объясняется различными способами определения этого показателя (применение различных к-т, различия в их конц-ии и длительности действия, а также т-ры). Для непрочных к мокрой декатировке окрасок следует после обработки в горячей или кипящей воде окрашенную ткань немедленно охладить в холодной воде, а не давать ей постепенно остывать в ролике. Благоприятно влияет также введение в применяемую для обработки или для промывки воду к-ты. Так, окраски металлсодержащими К после обработки 3% HCOOH повышают исходный балл прочности 1 до 3—4. З. Панфилова

38399. Современные представления о процессе обработки тканей, окрашенных кубовыми красителями, в паровом зрельнике. Оконевский (Nowoczesne naświetlenie procesu parowania barwników kadziowych. Okoniewski Marian), Przem. włókienniczy, 1956, **10**, № 9, 406—409 (польск.)

38400. **Опробование загустки с содержанием геля кремневой кислоты. Цзинь Жень-чжун,** Жаньхуа, 1955, № 7, 274—278 (кит.)

Проведенные опыты печатания ткани кубовыми и нерастворимыми азокрасителями подтвердили эффективность введения в состав загустки геля SiO_2.

А. Зоннтаг

38401. **Пигментные краски для печатания текстильных изделий. Пермут** (Color forum. Permut Aaron), Amer. Ink Maker, 1957, **35**, № 1, 40, 61, 63 (англ.)

Краски (К) в виде эмульсий типа «вода в масле» (В/М) или «масло в воде» (М/В) имеют значительные преимущества сравнительно с пигментированными лаками: сохранение мягкости изделий, экономия материалов, добавляемых для повышения вязкости, возможность использования более дешевых и менее опасных р-рителей. Недостатками К типа В/М является гидрофобность, приводящая к отсутствию проникновения К в глубь гидрофильных волокон и к снижению прочности окраски к трению, а также связанное с их применением загрязнение водоемов сточными водами. Имеющие же большее распространение К типа М/В обеспечивают высокую прочность окраски к трению и стирке при введении в их состав даже незначительных кол-в синтетич. смол.

М. Ваньян

38402. **Вытравная печать по фону, окрашенному нерастворимыми азокрасителями. Часть I. Шэнь Пин,** Жаньхуа, 1956, № 2, 77—78 (кит.)

Описание метода вытравной печати с применением ронгалита с добавкой антрахинона.

А. Зоннтаг

38403. **Краткое описание способов ручного печатания. Часть 2. Чэнь Пин,** Жаньхуа, 1955, № 5, 218—220 (кит.)

Способы ручного печатания с применением нерастворимых азо- и индигозолевых красителей (см. РЖХим, 1958, 23588)

А. Зоннтаг

38404. **Применение радиоактивности в текстильной промышленности. Берстейн** (Applications of radioactivity in the textile industry. Berstein Irving A.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, **46**, № 11, 399—404 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 16582.

38405. **Изменения в требованиях к текстильным материалам военного назначения. I. Новое в заготовках и распределении текстильных материалов. Мак-Лафлин. II. Влияние атомного оружия на изменение требований к текстильным материалам военного назначения. Кеннеди. III. Новые ткани (для нужд флота) и способы их отделки. Сири. IV. Изменения требований к текстильным материалам для парашютов. Росс** (Changing trends in military requirements. I. The new look in military purchasing and distribution of textiles. MacLaughlin Victor J., Brig Gen.). II. Now atomic wartare has changed army requirements for textiles. Kennedy Stephen J. III. Frontiers in fabrics and finishes. Seery T. T. IV. Changing trends in requirements for parachute textile materials. Ross Jack H.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, **46**, № 13, P475—P478; P478—P480; P480—P483; P483—P487 (англ.)

Содержание докладов, заслушанных на совещании Нью-Йоркского отделения Американской ассоциации химиков и колористов текстильной пром-сти [изменения в системе заготовок, хранения и распределения текстильных изделий военного назначения; новые требования к тканям (удлинение сроков службы, уменьшение веса, защита от действия тепла, снижение способности к восприятию пыли и грязи); новые типы тканей для нужд флота и спец. методы их отделки (белье и одежда для районов холодного климата, придание водоупорности, устойчивости к действию масел, антистатич. свойств, устойчивости к тепловым излучениям); требования к материалам для парашютов].

С. Светов

38406. **Водоупорная и гидрофобная пропитка тканей и одежды. Сиродо** (Imperméabilisation et hydrofugation des tissus et des vôtements. Sirodeau V.), Nettoyage automat., 1956, № 17, 14—15 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 61769.

38407. **Применение силиконов в процессах отделки текстильных изделий. Хаушильд** (Einsatz und Bedeutung der Silikone in der Textilveredlung. Hauschild G.), Z. ges. Textilind., 1957, **59**, № 19, 822—827 (нем.)

Силиконы (С) имеют наибольшее значение как препараты для придания водоупорности. Для этой цели применяют Н-силоксан и диметилсилоксан, проводя пропитывание их р-рами в органич. р-рителях, а затем высушивание в термич. обработку тканей при т-ре $>150°$. В р-ции конденсации участвует кислород. Для снижения т-ры и длительности конденсации применяют ускорители р-ции (соли и металлоорганич. соединения Al, Ti и др.), позволяющие проводить процесс при 120° $\sim$10 мин. Пленка полимеризованного С химически не связана с волокном. Это подтверждается электронно-микроскопич. изучением пропитанных С волокон (ацетатных, полиамидных и медноаммиачных), установившим, что после удаления растворением из соответствующих препаратов в-ва волокна остаются тонкие оболочки из С.

С. Зеликман

38408. **Практическое исследование химических и механических методов снижения способности тканей к усадке. Штейдль** (Praxiserfahrungen über chemisches und mechanisches Schrumpfen. Steidl R.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, **10**, № 3, 118—124 (нем.)

Образцы диагонали, окрашенной красителем гидроновым синим, после механич. (сушка с опережением) и хим. (нанесение синтетич. смолы в виде препарата лиофикс ДМ) обработок, снижающих способность к усадке, подвергались 25-кратным стиркам при т-ре кипения с последовательными измерениями усадки (У) по утку и основе. Выявлено, что применение только хим. обработок дает даже несколько лучшие результаты, сравнительно с механич. После первой стирки У вообще незначительна (0,1—1%), а после 25 стирок она составляет менее половины У, обнаруживаемой необработанным образцом. Конечные значения У в случае хим. и механич. обработок близки, но для хим. обработок отмечается меньшая величина У после первых стирок, а также улучшение достигнутых результатов при хранении. Скорость сушки ткани после аппретирования в случае механич. обработок не сказывается на величине конечной У, но при первых стирках меньше садятся образцы, просушенные медленно. Растяжение утка на ширильной раме уменьшает У обработанной ткани по основе. Завышенные конц-ии смолы не улучшают результатов хим. обработок.

В. Штуцер

38409. **Придание найлону невоспламеняемости. Дуглас** (The flameproofing of nylon. Douglas D. O.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, **73**, № 6, 258—263 (англ.)

В результате определения т-ры плавления (ТП) образцов найлоновой ткани исходной и пропитанной р-рами тиомочевины (I) и различных огнезащитных в-в установлено, что эти в-ва снижают ТП найлона (Н), располагаясь по эффективности действия в следующий ряд: $CS(NH_2)_2$; NH_4NO_3; NH_4CNS; NH_4Br; NH_4Cl; $NH_2SO_3NH_4$; $(NH_4)_2SO_4$; $NH_4H_2PO_4$. Исследование действия этих в-в на Н, окрашенный кислотно-хромовыми красителями (ХК), показало, что придание невоспламеняемости связано со снижением ТП. Сопо-

ставление показателей ТП, т-ры воспламенения и вязкости расплава образцов найлона — исходного, хромированного и окрашенного по способу с последующим хромированием установило, что крашение ХК и хромирование не изменяют ТП и вязкости расплава Н, но понижают т-ру его воспламенения. Введение I не повышает т-ры воспламенения Н, окрашенного ХК. По-видимому действие I на Н, окрашенный ХК, заключается в компенсации понижения т-ры воспламенения, вызываемого хромированием, понижением ТП под влиянием I. Для Н, обработанного мочевиноформальдегидными смолами, снижение вязкости расплава Н, вызываемое огнезащитным в-вом, ускоряет удаление капель расплава Н из сферы горения, что предотвращает распространение огня.

Р. Муромова

38410. Применяемые в Германии методы обработки тканей для придания им устойчивости к действию погоды, стирки и пламени. Берд (Germany's technique of proofing against weather, washing and flames. Bird V.), Fibres, 1957, 18, № 9, 300—304 (англ.)

Обработка тканей (Т) препаратами «афламман» различных марок обеспечивает придание Т одновременно огнестойкости, водоупорности, инсектицидности, противогнилостных свойств при сохранении мягкости и повышении прочности к растяжению и истиранию. Наиболее распространены эти обработки для Т из целлюлозных волокон, но они применимы также для Т из белковых и синтетич. волокон. Для последних достигается повышение т-ры плавления. Эффект обработки устойчив к действию погоды, стирки и хим. чистки.

С. Светов

38411. Отделка смешанных изделий из дакрона и хлопка. Хантер (Finishing blends of Dacron and cotton. Hunter R. L.), Text. Bull., 1957, 83, № 7, 83—88 (англ.)

Для устранения закатывания ворса при носке изделий из смесей дакрона и хлопка рекомендуется проводить при отделке опаливание (О) и горячее фиксирование (ГФ). ГФ проводят на сушильно-ширильных машинах, но лучший эффект дает обработка на контактной роликовой машине в течение 30—40 сек. при 195—220°. Для предупреждения сублимации красителей в процессе ГФ сконструирована спец. установка с использованием лучистых нагревателей (нагрев 1 сек. при 650—760°). Для О рекомендуются также спец. контактные роликовые машины. Положительные результаты обеспечивает плюсование расшлихтованной и промытой ткани р-ром полиэтиленгликоля с последующей сушкой и термич. обработкой, но при этом ухудшается способность к окрашиванию. Валки под давлением не применяют вследствие разрушения дакрона в щел. среде при высокой т-ре; мерсеризацию проводят в обычных условиях. Крашение в средние и темные тона проводят до О и ГФ, вследствие отрицательного влияния термич. обработки на способность к окрашиванию. Преимущество способа «Термозол» — возможность одновременного крашения и ГФ. Каландрирование при давл. 30 *т* и т-ре 190° перед ГФ придает стойкий блеск. Вследствие термопластичности дакрона создается возможность получать на изделиях рельефные рисунки и стойкий эффект гофрирования. Обработка 4—5% смеси стабилизатора цизет С и 1—2% нолан РФ придает изделиям водоупорность, несминаемость и улучшает стойкость к закатыванию ворса.

А. Болденко

38412. Обработка сетей и орудий лова дубильными веществами с фиксацией таннином в целях лучшего их хранения. Фрихдлендер Густав, Рыбн. х-во, 1957, № 9, 82—83

При обработке рыболовных сетей дубильными в-вами с последующей фиксацией $CuSO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ образуется свободная H_2SO_4, удерживаемая в участках между скрученными нитями и узлами и разрушающая в дальнейшем волокна. Удаление к-ты путем нейтр-ции 0,5%-ным р-ром Na_2CO_3 при 15—20° в течение 12—16 час. обеспечивает повышение разрывной нагрузки у всех видов сетей на $\geqslant$5%.

О. Славина

38413. Технология производства нетканных текстильных материалов. Тейлор (Nonwoven fabrics. The chemical and processing techniques. Taylor John T.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 12, P437—P442 (англ.)

Обзор существующих и перспективных методов произ-ва нетканных текстильных изделий различных назначений (методы образования волокнистой массы; составы и способы нанесения связывающих волокна эмульсий, последующей сушки и термич. обработки; свойства наиболее часто применяемых синтетич. полимеров; способы отделки).

С. Светов

38414. Устойчивость шлихтованной пряжи к истиранию. Радхакришнан, Мехта, Шелат (The resistance of sized yarns to abrasion. Radhakrishnan T., Mehta P. C., Shelat B. R.), Text. Res. J., 1957, 27, № 6, 439—444 (англ.)

Сконструирован прибор и разработан лабор. метод испытания шлихтованной пряжи, освобождающий от необходимости при уточнении рецептуры шлихтования ставить большое число производственных опытов. Метод учитывает, что в процессе ткачества нити основы подвергаются сильному трению, вызывающему ослабление отдельных участков нитей, за счет которых и относится последующая обрывность. Предусматриваются сравнительные определения прочности пряжи шлихтованной и нешлихтованной до и после истирания на лабор. приборе.

В. Штуцер

38415. Оценка эффективности действия оптических белителей. Часть II. Аллен (Evaluation of whitening efficiency of fluorescent whitening agents. Part II. Allen Eugene), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 8, 55, 56, 115 (англ.)

Оптические белители (ОБ) под действием УФ-лучей отражают лучи голубого цвета, устраняющие желтизну волокон и осветляющие их окраску. Для оценки ОБ измеряют их «эффективную флуоресценцию». Приведены графики и таблицы результатов измерений флуоресценции ранее описанными методами. Часть I см. РЖХим, 1958, 10108.

А. Вавилова

38416. Статистический метод исследования смешения цветов в ровнице. Ответ. Аньонс, Хамсон (Statistical tests of colour blending in rovings.-reply. Onions W. J., Hampson A. G.), J. Text. Inst. Trans., 1956, 47, № 4, 234—236 (англ.)

См. также РЖХим, 1958, 34782, 34783.

38417. Статистические определения смешивания цветов при меланжировании ровницы. Уокер (Statistical tests of colour blending in roving. Walker P. G.), J. Text. Inst. Trans., 1957, 48, № 4, T. 133 (англ.)

Предложенное Копланом и Клейном (см. РЖХим, 1958, 34783) выражение, характеризующее статистич. распределение волокон двух цветов в меланжированной пряже или ровнице, заменяется более простым: $\sqrt{x^2/n}$, где x^2 — степень отклонения от беспорядочного распределения, n — число исследованных отрезков.

Л. Беленький

38418. Непригодность искусственных источников радиации при определении прочности окрасок к свету. Левандовский (Dlaczego zawodzą sztuczne źródła promieniowania przy oznaczaniu odporności wybarwień na światło? Lewandowski Jerzy), Przem. włókienniczy, 1956, 10, № 3, Biul. Labor. Kolo-ryst., 5—6 (польск.)

Определение светопрочности окрасок при помощи искусств. источников радиации не дает надежных результатов, ввиду различия, существующего между натуральным солнечным светом и искусств. источником радиации. M. Kowalski

---

38419 Д. О печатании тканей из полиакрилнитрильных и полиэфирных волокон. Мюллер (Über das Bedrucken von Polyacrylnitril — und Polyesterfasern. Müller Gerhard L. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956, 97 S.) (нем.)

38420 П. Способ карбонизации шерсти. Шёнбергер, Рабе (Verfahren zum Carbonisieren der Wolle. Schönberger Walter, Rabe Paul) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 963269, 2.05.57

Для карбонизации (К) шерсти применяют р-р смеси H_2SO_4 и галоидированной органич. к-ты, напр., моно-, ди-, трихлор или трифторуксусной к-ты. При этом достигаются улучшение и ускорение К, а также возможность удаления, напр., волокон ацетатцеллюлозы. Пример: шерстяной лоскут с содержанием ацетатного волокна загружают на 45 мин. при т-ре $\sim 20°$ и модуле ванны 1 : 30 в 4%-ный р-р H_2SO_4 с добавкой 5 г/л трихлоруксусной к-ты и устойчивого к к-там смачивателя типа алкилнафталинсульфонатов. Далее лоскут отжимают, сушат при 60°, нагревают 15—20 мин. при 105°, выколачивают, промывают, нейтрализуют, снова промывают и сушат. О. Славина

38421 П. Экспериментальная автоматическая красильная машина непрерывного действия. Киути, Ясухира. Японск. пат. 8550, 24.11.55

Автоматическая красильная машина непрерывного действия имеет общую ванну, в которой расположено несколько цилиндров (Ц). Боковые стенки ванны и Ц сделаны из прозрачного материала. В каждом Ц помещены два вертикальных ролика с направлением вращения в противоположные стороны, служащие попеременно для накатывания и раскатывания ткани. Ролики получают движение от конич. шестерен, соединенных с общим приводным валом и включаемых к нему попеременно. Обеспечена возможность одновременного крашения нескольких образцов в одинаковых условиях. Во время крашения как ткань, так и р-р не соприкасаются с воздухом. Син Мен Хен

38422 П. Способ крашения фетровых изделий из кроличьей и заячьей шерсти при применении металлсодержащих красителей (Procédé pour la teinture de feutres de poils de lapins et de lièvres à l'aide de colorants complexes de métaux lourds) [J. R. Geigy S. A.)]. Франц. пат. 1112800, 19.03.56

Для крашения фетровых изделий применяют металлсодержащие красители (К) типа комплексов тяжелых металлов и моноазо или азометиновых К, содержащих 2 молекулы К на 1 атом металла и не имеющих гидрофильных кислотных групп (за исключением карбоксильных, связанных в комплексе). Требующееся значение pH (3—5) создают введением минер. или органич. к-т (иногда в присутствии также солей этих к-т, в частности аммониевых). Пример: В красильный аппарат загружают (в вес. ч.): 150 фетровых колпаков, вводят 15 000 воды, нагревают глухим паром до 60°, добавляют $5Na_2SO_4$ и 2 неионогенного препарата, осуществляют циркуляцию в течение 15 мин., добавляют H_2SO_4 до достижения pH 3,5, обрабатывают при циркуляции р-ра еще 15 мин., вводят К, нагревают постепенно в течение 45 мин. до кипения и красят 15 мин. в кипящем р-ре. Е. Лившиц

38423 П. Способ получения на ацетилцеллюлозе и линейных полиамидах и полиуретанах окрасок, прочных к перекрашиванию. Фишер (Verfahren zur Herstellung überfärbeechter Färbungen auf Acetylcellulose sowie linearen Polyamiden oder Polyurethanen. Fischer Ernst) [Farbwerke Hoechst. A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 942325, 3.05.56

Для получения на ацетилцеллюлозе и линейных полиамидах и полиуретанах окрасок, устойчивых к перекрашиванию, изделия обрабатывают водн. р-рами: 1) аминов общего состава $NH_2 - C_6H_4 - XR$, где бензольный остаток может быть замещен еще алкильными, алкокси-группами или галоидами; X — группы: —CO—, $—CO_2—$, $—SO_2$-, $—SO_3—$; R — алкильный, арильный, аралкильный или гидроароматич. остаток и 2) щел. соединений ариламидов 2,3-оксинафтойной к-ты, имеющих в ариламидном остатке алкоксигруппу одну или совместно с такими заместителями как галогены, метильные или алкоксигруппы. Затем проводят диазотирование на волокне и проявление в нагретом р-ре. Пример. 1 *кг* ацетатного волокна обрабатывают в течение 1—1,5 час. в нагретом р-ре, приготовленном введением 18,2 *г* Na-соли 1-(2,3-оксинафтоиламино)-2-метил-4-метоксибензола и 13,4 *г* 1-амино-2-метоксибензол-5-(*н*-бутилового эфира) карбоновой к-ты в 150 *мл* диэтаноламина и 18 *мл* воды в смесь, содержащую в 30 *л* горячей воды 90 *г* продукта конденсации высокомолекулярных жирных к-т с продуктами распада белка, 30 *мл* 25%-ного аммиака и 600 *г* NaCl. Затем проводят диазотирование и сочетание. З. Панфилова

38424 П. Способ повышения прочности окраски волокон из производных целлюлозы к действию отработанных газов. Шустер, Майер, Эйзеле, Федеркиль, Гем (Verfahren zur Verbesserung der Abgasechtheit gefärbter Cellulosederivate. Schuster Curt, Maier Karl, Eisele Julius, Federkiel Wilhelm, Gehm Robert) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1000779, 27.06.57

В развитие пат. 949562 предлагается вместо указанных в патенте эфиров карбоновых к-т, содержащих аминогруппы (или совместно с ними), применять мономерные карбаминовокислые сложные эфиры аминоспиртов. Примеры. 1. 100 *г* ткани из ацетатного волокна окрашивают в течение 1 часа при 80° в р-ре, содержащем в 3 *л* воды 1 *г* тонкоизмельченного 1,4-диметиламиноантрахинона и 1 *г* сложного эфира карбаминовой к-ты, получаемого из 2 молей фенилизоцианата и 1 моля метилдиэтаноламина. 2. 100 *г* ткани из ацетатного волокна окрашивают 45 мин. при 80° в р-ре, содержащем в 4 *л* воды 2 *г* тонкоизмельченного 1,4,5-триаминоантрахинона. После промывки волокно обрабатывают 30 мин. при 75° в р-ре, содержащем в 4 *л* воды 1 *г* сложного эфира карбаминовой к-ты, получаемого из 3 молей фенилизоцианата и 1 моля триэтаноламина. Получают темно-синюю окраску, очень прочную к действию отработанных газов. 3. В прядильный ацетоновый р-р, содержащий 100 *кг* ацетилцеллюлозы, вводят р-р в ацетоне 1 *кг* сложного эфира карбаминовой к-ты, получаемого из 1 моля фенилизоцианата и 1 моля N-оксиэтилпирролидина, в ацетоне. 100 *г* получаемого по обычному способу прядения волокна окрашивают 45 мин. при 80° в р-ре, содержащем в 2 *л* воды 0,5 *г* тонкоизмельченного 1,4-диметиламиноантрахинона. Получают светло-синюю выкраску, очень прочную к отработанным газам. С. Зеликман

38425 П. Способ повышения прочности окраски волокон или тканей из сложных и простых эфиров целлюлозы к действию отработанных газов. Шустер, Эйзеле, Федеркиль, Гем, Лёйкс (Verfahren zur Verbesserung der Abgasechtheit gefärbter oder bedruckter Celluloseester und -äther. Schuster Curt, Eisele Julius, Federkiel Wilhelm, Gehm Robert, Leuchs Dieter) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 1001967, 11.07.57

Волокна из сложных или простых эфиров целлюло-

зы (или изделия из них) обрабатывают до или после, или во время крашения (или печатания) ароматич. оксисоединениями, которые содержат ⩾1 группы —CH(X)—N—R(R′), где: X — водород или алкильная группа, R и R′ — одинаковые или различные алкильные и циклоалкильные группы, или (вместе с атомом азота) — члены насыщ. цикла. Такая обработка имеет особое преимущество при крашении аминоантрахиноном. Ароматич. оксисоединения можно вводить также в прядильный р-р. Примеры. 1. 100 *г* ткани из ацетатного волокна обрабатывают 60 мин. при 85° в р-ре, содержащем в 4 *л* воды 1 *г* тонкоизмельченного 1,4-диаминоантрахинона и 1,5 *г* 3,5-диметил-2,4,6-три-(диметиламинометил)-фенола. Получают фиолетовую окраску с очень высокой прочностью к действию отработанных газов. 2. В прядильный ацетоновый р-р, содержащий 1000 *кг* ацетилцеллюлозы, вводят р-р 10 *кг* 2,4,6-три-(пиперидинметил)-фенола. Формование волокна проводят обычным методом. 100 *кг* ацетатного волокна окрашивают 1 час при 80° в р-ре, содержащем в 2000 *л* воды 1 *кг* тонкоизмельченного 1,3,5,8-тетрааминоантрахинона. Получают прочную синюю окраску. 3. 100 *г* ацетатного волокна окрашивают 1 час при 80° в р-ре, содержащем в 4 *л* воды 0,5 *г* тонкоизмельченного 1-амино-4-метиламиноантрахинона. Затем ткань обрабатывают 20 мин. при 75° в свежеприготовленном р-ре, содержащем в 3 *л* воды 3 *г* тонкоизмельченного 4-хлор-2,6-ди-(диметиламинометил)-фенола. Вместо указанного соединения можно брать 2 *г* 2,4,6-три-(пирролидинометил)-фенола или 2 *г* 3-метил-2,4,6-три-(диметиламиномстил)-фенола или 2 *г* 3,5-диметил-2,4,6-три-(пирролидинометил)-фенола. С. Зеликман

38426 П. Способ крашения изделий из полиакрилонитрильного волокна. Линденстрат (Method for dyeing polyacrylonitrile fabrics. Lindenstruht Albert Frank) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2750250, 12.06.56

Изделия из полиакрилонитрильного волокна (ПАН) сначала обрабатывают р-ром моющего препарата для очистки поверхности, затем в течение⩾1 часа кипятят в водн. р-ре, содержащем ~0,1—0,2% сульфата алифатич. спирта с 10—18 атомами C и 1—2% низкомолекулярной карбоновой к-ты, после чего промывают водой, сушат, подвергают прессованию или натяжению с нагрузкой ⩾140 *г/см²* при т-ре 150—260° и красят. Пример: полоску тафты 15 × 15 *см* из ПАН пряжи промывают в р-ре, содержащем 0,2% анионного моющего в-ва (Na-соль продукта сульфирования технич. смеси высших спиртов) для удаления ранее нанесенного в качестве аппрета полиэтиленового эфира спирта с длинной цепью. Полоску затем кипятят в течение 1 часа в водн. р-ре, содержащем 1% CH_3COOH и 0,2% названного анионного препарата, промывают умягченной водой до исчезновения следов к-ты, сушат в камере при ~50° и гладят с обеих сторон на твердой подкладке утюгом при 230°. После этого красят в течение 1 часа при 98° в р-ре, содержащем 3% (от веса ткани) красителя целантренового чисто-голубого BRS 200, и получают равномерную синюю окраску, без полосности по утку или основе. Подготовленную по тому же способу ткань можно окрасить также красителями фуксин красным или антрахиноновым синим SWF, вводя в последнем случае в р-р 5% $CuSO_4$ и 8% гидроксиламинсульфата. В условиях произ-ва подготовленную ткань перед крашением пропускают через 6 нагретых до 195° барабанов со скоростью, обеспечивающей длительность нагрева 10 сек. О. Славина

38427 П. Способ крашения и печатания полиакрилонитрильных волокон и материалы, окрашенные и напечатанные по этому способу (Procédé de teinture et d'impression de fibres en polyacrylonitrile et matières teintes ou imprimées par ce procédé) [Ciba (Soc. An)]. Франц. пат. 1115495, 25.04.56

Способ состоит в применении в качестве красителей 2,4′-диамино-1,1′-азобензолов, не содержащих кислотных групп, способствующих растворимости, и имеющих в положении-4 третичную аминогруппу, напр. диалкиламиногруппу, с низкомолекулярным алкилом, в свою очередь содержащим окси-, метокси- или CN-группы, напр.: 1) n-NH_2—o-$NH_2C_6H_3N = NR'$, где R′ — фенил, содержащий в положении-4 к азогруппе третичную аминогруппу; 2) n-XYN—C_6H_4—$N{=}NR''$ или n-XYN—C_6H_4—$N{=}N$—C_6H_3(n-NH_2), (o-NH_2), где X и Y — низкомолекулярные алкилы, могущие содержать окси-, метокси- или —CN-группы, R″ — фенил, связанный в положении 1 с азогруппой и содержащий аминогруппы в положениях 2 и 4. Полиакрилонитрильное волокно (ПАН) предварительно обрабатывают к-тами, а после крашения — окислителями, напр., бихроматом щел. металла, в кислой, предпочтительно, в сильнокислой среде в присутствии соли роданистой к-ты, напр. NH_4CNS. Можно также производить обработку низкомолекулярными альдегидами, напр. CH_2O, или в-вами, способными отщеплять альдегиды, напр., продуктами конденсации CH_2O с азотсодержащими соединениями, как дициандиамид. Примеры: 1. Диазотированием хлоргидрата 1-амино-4-диметиламинобензола и сочетанием с 1,3-диаминобензолом получают по обычному методу моноазокраситель ф-лы n-$(CH_3)_2N$—$C_6H_4N{=}N$—C_6H_4(n-NH_2)(o-NH_2) (I). Отфильтрованный краситель измельчают во влажном состоянии с р-ром сульфит-целлюлозного экстракта, содержащим кол-во сухого в-ва, равное кол-ву красителя, и сушат распыливанием. К 10 ч. полученной смеси прибавляют 5 ч. CH_3COONa, размешивают со 100 ч. 10%-ного р-ра продукта конденсации 1 моля цетилового спирта с 20 молями окиси этилена и прибавляют 900 ч. горячей воды. Все вводят в красильную ванну, содержащую в 3000 ч. горячей воды 5 ч. 40%-ной уксусной к-ты, загружают в нее при 60° 100 ч. отваренной штапельной ПАН пряжи, доводят т-ру до 100° и кипятят 1,5 часа. Затем материал промывают и обрабатывают в течение 0,5 часа при 100° в ванне, содержащей в 1 *л* 2 *г* $K_2Cr_2O_7$, 2 *г* NH_4CNS и 5 *мл* конц. H_2SO_4, после чего промывают, мылуют 10 мин. при 60° и сушат. Получают интенсивную черную окраску, прочную к стирке, хлору и свету. 2. Действием NaOH получают свободное основание красителя I, которое затем смешивают с конц. H_2SO_4 и выпаривают досуха. 5 ч. полученного красителя (II) растворяют в 100 ч. воды и прибавляют в красильную ванну, содержащую в 3900 ч. воды 20 ч. Na_2SO_4 (кристаллич.). Крашение производят, как описано выше, и получают интенсивную черную окраску. Если обрабатывать, вместо $K_2Cr_2O_7$, р-ром 2 *мл/л* 30%-ного CH_2O и 4 *мл* 40%-ной CH_3COOH, то получают такую же черную окраску, прочную к стирке, хлору и свету. Замена CH_2O глиоксалем дает темно-синюю окраску более красноватого оттенка. 3. 10 ч. красителя II смешивают с 2 ч. гексаметилентетрамина или моноэтилолмочевины, или гексаметилолтриаминотриазина и 8 ч. мочевины; к 5 ч. смеси прибавляют 2,5 ч. конц. муравьиной к-ты и растворяют в 100 ч. воды. Полученный р-р вливают в 3900 ч. воды, прибавляют 20 ч. Na_2SO_4 (кристаллич.), красят, как описано выше, и получают темно-синюю окраску. О. Славина

38428 П. Способ нанесения на ткани цветных узоров. Волдрик (Process of applying coloured designs on fabrics. Wooldrik G. J. L.), Англ. пат. 732421, 22.06.55

Перед нанесением узора на хлопчатобумажную ткань или холст (обработанные или необработанные предварительно льняным маслом) вначале наносят

тонкий слой р-ра или эмульсии поливиниловой или полиакриловой или другой синтетич. смолы, способной набухать в масле и обеспечивать этим проникновение с переводного рисунка через слой смолы. Кол-во смолы не должно превышать 20 *г/м²*, чтобы не изменять структуру и внешний вид ткани. Затем методом декалькомании наносят рисунок, отпечатанный на бумаге масляной типографской краской. Пример. На хлопчатобумажную ткань (вес 290 *г* на 1 *м²*) наносят водн. дисперсию полиакрилонитрила, образующую по высыхании пленку (10 *г* смолы на 1 *м²*). Поверхность затем протирают тальком для предотвращения прилипания переводной бумаги. Многоцветный отпечаток получают после горячего каландрирования при 50—180° и давл. 3—10 *атм*. После отделения бумаги при смачивании водой ткань промывают и медленно сушат на раме. При указанном методе можно получить с одного образца переводной бумаги два и более удовлетворительных отпечатка. К. Беляева

38429 П. **Способ облагораживания текстильных изделий. Хартман** (Verfahren zum Veredeln von Textilgut. Hartmann Adolf) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ, 1000007, 19.06.57

Текстильные изделия (И) обрабатывают водн. р-рами соединений общей ф-лы $P(O)(N{-}CH_2{-}CH_2)_2$-(NRH) (группа $N{-}CH_2{-}CH_2$ замкнута в цикл), где R — органич. радикал, не содержащий атомов H, связанных с O, S или основным N, после чего И нагревают при т-ре >100°. Пример. В р-ре 92 ч. $POCl_3$ в 100 ч. сухого бензола вводят 53,8 ч. стеариламина. Р-р при размешивании нагревают с обратным холодильником до прекращения образования HCl. Затем отгоняют под вакуумом бензол и избыток $POCl_3$, а остаток растворяют в 200 ч. свежего бензола. Полученный р-р медленно при размешивании прибавляют к смеси 150 ч. бензола, 17,5 ч. этиленимина и 40,5 ч. триэтиламина, поддерживая т-ру от 5 до 10°, после чего, при дальнейшем размешивании повышают т-ру до ~ 40°, отфильтровывают от солянокислого триэтиленамина, в случае надобности обесцвечивают фильтрат активированным углем и отгоняют бензол под вакуумом. Выход 75 ч. 3 *г* полученного соединения заливают ~ 200 *мл* горячей воды и получают мелкодисперсную, густоватую суспензию, к которой прибавляют остальные 800 *мл* воды при 75°. Этим слегка мутным р-ром обрабатывают 50 *г* штапельного волокна в течение 10 мин., отжимают до остаточной 100%-ной влажности и сушат при 65°. Обработанное волокно приобретает мягкость, улучшенные технологич. свойства и способность к восприятию кислотных красителей. Уже при применении малых кол-в соединения (от 0,3 до 1 *г/л*) получают заметное улучшение свойств волокна. Для получения отделки, прочной к повторным стиркам с кипячением, обработанное волокно после сушки подвергают термич. обработке (5 мин., 140°). Аналогично обрабатывают полиакрилонитрильное и полиэтилентерефталатное волокна для придания им водоотталкивающих свойств, устойчивых к повторным стиркам при 100°, а также к хим. чистке органич. р-рителями, напр., бензином или CCl_4. В других примерах вместо стеариламина применяют 2,5-дихлоранилин и получают соединение, придающее шерсти устойчивость к действию NaOH, а полиэтиленгликольтерефталатному волокну — способность окрашиваться кислотными красителями без применения давления или в-в, вызывающих набухание волокна.
О. Славина

38430 П. **Получение устойчивых мочевиноформальдегидных конденсатов в присутствии метанола. Херуиц** (Stable condensates of urea and formaldehyde in the presence of methanol. Hurwitz Melvin D.) [Rohm and Haas Co.]. Пат. США 2750356, 12.06.56

Для получения водорастворимых устойчивых мочевиноформальдегидных конденсатов проводят р-цию мочевины с CH_2O в мол. отношении от 1 : 2,5 до 1 : 3 при 60—80° и pH 7,5—9 в водн. р-ре, содержащем <30% воды, и продолжают р-цию в присутствии 5—30% воды до связывания ⩾85% CH_2O. Это проверяется определением щелочности реакционной смеси (РС) титрованием пробы в виде холодного сульфитного р-ра. Далее доводят pH РС до 3,8—3 и в присутствии метанола, взятого в мол. отношении к мочевине от 2,5 : 1 до 4 : 1, нагревают кислую РС с обратным холодильником в течение 5—60 мин., устанавливают pH РС ~ 7—7,5 и нагревают ее при т-ре <60° при пониженном давлении для удаления летучих в-в. Пример. К смеси 60 ч. мочевины и 211 ч. водн. 50%-ного CH_2O для установления pH ~8 прибавляют небольшое кол-во 10%-ного р-ра NaOH. РС нагревают при ~ 75° 20 мин., после чего титрование щелочности CH_2O с холодным р-ром сульфита Na показывает, что ~90% CH_2O прореагировало. Р-цию проводят под уменьшенным давлением, причем после удаления летучих в-в остается р-р 85% нелетучих в-в. Затем добавляют 96 ч. метанола и устанавливают pH 3,3 добавкой равных частей фосфорной к-ты и метанола. РС затем нагревают с обратным холодильником до т-ры кипения в течение 20 мин., охлаждают до 55° и обрабатывают 3 ч. водн. 10%-ного р-ра NaOH, доводя pH до 7. Нейтр. смесь нагревают под пониженным давлением, отгоняя метанол и воду. Выход 174,4 ч. продукта, представляющего собой прозрачную, почти бесцветную жидкость с вязкостью D по шкале Гарднер-Хольдта и уд. в. 1,2. Он служит для аппретирования изделий из найлона. Напр., найлоновую сетчатую вуаль пропускают через р-р, содержащий 18 *кг* указанного продукта, 340 *г* NH_4Cl и 113 *г* октилфеноксиполиэтоксиэтанола в 378,5 *л* воды, отжимают, сушат, нагревают при 155° в течение 2 мин., промывают расправку и сушат. Ткань получает высокую эластичность и устойчивость к вытягиванию. О. Славина

38431 П. **Способ обработки одежды препаратами найлона. Хорн, Патт** (Method of applying nylon finish to garments. Horn Robert S., Patt Roscoe F.) [Hans C. Bick, Inc.]. Пат. США 2746941, 22.05.56

Для аппретирования и повышения гигроскопичности одежды и трикотажа проводят обработку водн. эмульсией следующего состава (в ч.): 200—250 воды и 800—900 спирта (т. кип. <100°) (напр., метилового или этилового), в котором растворено 35—45 N-метоксиметилполигексаметиленадипамида, 35—45 неионогенного поверхностноактивного эмульгатора (напр., эфира алкилфенола и полиэтиленгликоля, где алкильная группа — октиловый или нониловый радикал) и 35—45 частично стабилизирующего эфира углевода и органич. к-ты (напр., октаацетат сахарозы). Пример: на 100 ч. изделия берут (в ч.) 1 лаурилсульфата, 15 водн. эмульсии найлона (I), 4—6 катионактивной дисперсии полиметилметакрилата (II) и 0,18 лимонной к-ты (III). Сначала в р-р вводят лаурилсульфат, обрабатывают изделие 5 мин. при 30°, добавляют I, нагревают до 35° и обрабатывают 5 мин., затем добавляют II, обрабатывают 5 мин., добавляют III, нагревают до 45° и обрабатывают еще 5—10 мин. При необходимости обеспечения мягкости изделий добавка II исключается. Н. Абрамова

38432 П. **Способ улучшения свойств тканей из штапельного волокна. Уэда, Като, Номати** [Акинари кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4000, 11.06.55

Ткани из штапельного волокна обрабатывают одно-

временно карбамидной смолой (метилолмеламин или его производные) и дифенилметан-n,n'-диизоцианатом, обработанным 1-фенил-3-метилпиразолоном. Ким Хван

38433 П. Вышивальная канва, поддающаяся разрушению при карбонизации, и способ ее изготовления. Стэнфорд (Heat carbonizable embroidery crinoline and method of making the same. Stanford Ralph B.) [The Kendall Co.]. Пат. США 2. 741.569, 10.04.56

Для приготовления вышивальной канвы, сохраняющей прочность в условиях хранения и эксплуатации, но поддающейся разрушению при карбонизации в условиях нагревания, ткань из целлюлозных волокон пропитывают р-ром, содержащим кроме крахмала или иного аппретирующего в-ва нерастворимые неорганич. основания, напр. $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, а также соли сильного основания и слабой к-ты (I), напр. ацетат, карбонат или борат щел. металла, высушивают, обрабатывают р-ром, содержащим соль слабого основания и сильной к-ты (II), напр. $AlCl_3$ или $Al_2(SO_4)_3$, или их смеси, и высушивают. Число *г-экв* I в 100 *г* ткани должно быть порядка 0,001—0,143, а число *г-экв* II должно превышать эту величину в 5—10 раз, достигая величины 0,01—0,4%. В Штуцер

38434 П. Способ фиксирования механически создаваемых эффектов на текстильных изделиях. Кнуп, Энисхенслин, Видмер (Process for the fixation of mechanically produced effects on textile material, and material. Knup Emil, Aenishaenslin Rudolf, Wildmer Gustav) [Giba Ltd]. Пат. США 2749257, 5.06.56

Для получения устойчивых к стирке эффектов на текстильных изделиях из целлюлозных волокон их пропитывают водн. р-ром алкилового, напр. метилового, эфира продукта конденсации мочевины с CH_2O, в котором на 1 моль мочевины приходится >2 молей CH_2O в виде метилольных групп. В р-р вводят также продукт конденсации меламина с CH_2O с содержанием ~2 метилольных групп, и его водорастворимый алкиловый, напр., метиловый, эфир с содержанием ~ 4 метоксиметильных групп, или поливиниловый спирт, или частично гидролизованный поливинилацетат. Для создания эффектов проводят обработку пропитанного изделия на механич. отделочной машине с последующей термич. конденсацией смол. Примеры. 1. Для получения шинтц-эффекта вискозную ткань пропитывают на плюсовке р-ром, содержащим в 1 *л* 150 *г* эфира (описанного ниже) и 5 *г* виннокаменной или 6 *г* молочной к-ты, отжимают до остаточного содержания р-ра 180—190%, сушат, доводя остаточное влагосодержание до 10—15%, и обрабатывают на каландре при 150—180° и рабочем давл. 100 *кг/см*. Отверждение смолы производят при 150—160° в течение 5 мин. Получение эфира: 1 моль мочевины конденсируют в течение 1 часа с 4,5 молями водн. CH_2O. Избыток альдегида и воды затем отгоняют под вакуумом. Остаток после отгонки растворяют в метаноле, добавляют небольшое кол-во HCl, смесь выдерживают 15 мин. при 30—35°, после чего к-ту нейтрализуют, а избыток метанола отгоняют. 2. Вискозную штапельную ткань пропитывают р-ром, содержащим в 1 *л* 40 *г* водорастворимого меламина с содержанием ~2 метилольных групп, 40 *г* водорастворимого метилолмеламина с содержанием ~ 4 метилольных эфирных групп, 40 *г* алкилового эфира из примера (1), 15 *г* водн. 20%-ного р-ра поливинилового спирта, 10 *г* мочевины и 18 *г* смеси $CaCl_2$ и борной к-ты. Дальнейшая обработка, как в примере (1). О. Славина

38435 П. Способ получения «эффектов» на тканях. Фонеш (Method for producing effects on fabrics. Vonaesch Fritz) [Joseph Bancroft & Sons Co.]. Пат. США 2.743.190, 24.04.56

Для придания гофрирования и эффекта шинтц на соответствующие участки белой или окрашенной ткани (Т) наносят печатанием состав, содержащий продукты начальной конденсации (П) синтетич. смол (меламиноформальдегидных, мочевиноформальдегидных или мочевинодиметилолдиэтиленовых), всю ткань гофрируют, полимеризуют П, устраняют эффект гофрирования с ненапечатанных участков Т промывкой, пропитывают ткань П, проводят каландрирование на фрикционном каландре и операции заключительной отделки. К П, применяемому для создания эффекта гофрирования, может быть добавлен краситель или металлич. порошок. Пример. На белую или окрашенную Т наносят печатную краску, содержащую (в *г*): 150 меламиноформальдегидного П, 100 воды, 600 трагаланта (1 : 10), 5 конц. аммиака, 20 NH_4CNS и 125 воды. После печатания сушат при 60°, гофрируют всю Т, пропуская ее через спец. каландр при 200°; проводят термич. обработку 4 мин. при 140°, промывают, высушивают; пропитывают р-ром, содержащим 150 *г/л* П, подсушивают при 60°, каландрируют на фрикционном каландре и проводят термич. обработку при 140° в течение 4 мин. Н. Абрамова

38436 П. Способ наклеивания полосок ткани с предварительно нанесенной смолой на белье или ткани и машина для проведения этого или аналогичных процессов. Дюбу (Procédé permettant le collage d'une bande de tissu, préalablement enduite de résine, sur une pièce de lingerie ou autre, et machine pour la mise en oeuvre de ce procédé ou procédé similiaire. Dubout André). Франц. пат. 1109589, 31.01.56

Способ наклеивания полоски ткани с предварительно нанесенной смолой (С) на изделия (И) для цветной маркировки или для соединения склеиванием двух кусков ткани или бумаги состоит в том, что нагревают И, а через него и нанесенную на полоску С, что позволяет применять С высокой устойчивости при повышенной т-ре плавления без изменения обозначений и надписей на полоске. Нагревание проводят одновременно с прижимом обрабатываемого изделия к намазанной С полоске, что облегчает переход тепла и проникновение размягченного слоя С внутрь обрабатываемой ткани и уменьшает время обработки. В качестве термопластич. С применяют хлорвинил. Машина для проведения этого или аналогичных процессов содержит нагревающее электрич. сопротивление и приспособление, защищающее ткань от опасности повреждения при нагревании. Устройство для прижима рассчитано на возможность непрерывного прямолинейного, непрерывного возвратно-поступательного или возвратно-поступательного движения И, поддерживаемого площадкой с нагревающим сопротивлением. Эта площадка перемещается относительно другой, осуществляющей прижим в противоположном направлении. Последняя монтирована на конце Г-образного кронштейна (К), скользящего в трубчатом корпусе, укрепленном на остове машины, и может наклоняться по всем направлениям для возможности использования ее в углублении, предназначенном для устранения разрушения ткани под действием тепла. На верхней части трубчатого корпуса (ТК) находится стержень для перемещения К, осуществляемого посредством промежуточных втулок. Нижняя втулка представляет собой палец, перемещающийся в продольной выемке ТК, действующий на плечо суставчатого рычага на остове машины и заставляющий площадку подниматься. К возвращается в свое первоначальное положение под действием пружины, находящейся в ТК между верхней подвижной втулкой, соединенной с К, и другой втулкой, фиксированной внутри ТК. Скользящая часть К поддерживает стержень,

связанный с ножным приводом, с помощью которого оператор осуществляет сначала прижим для закрепления И на нагревательной площадке, а затем прижим для пропитки. Вместо площадок можно применять цилиндры, что позволяет осуществлять непрерывный процесс. О. Славина

38437 П. **Сукно для усадочных машин и способ его производства.** **Л и т л т о н, Г о р д о н** (Compressive shrinking blanket and method for producting same. Littleton Cato M., Jr, Gordon Carlton C.). Пат. США 2740727, 3.04.56

Для предупреждения образования отпечатков и морщин на ткани при обработке на усадочных, санфоризационных и пальмер машинах применяемые на этих машинах технич. сукна подвергают обработке, снижающей степень «раскрытия» поверхности сукна в момент огибания подающего ткань валика. Для этого сукно пропитывают полиатомным спиртом (ПС) с мол. в. 62—600, способным растворяться в кол-ве ~5% в смеси (50 : 50) изопропилового спирта и воды. Применяют, напр., этилен-, диэтилен-, триэтилен-, полиэтилен-, пропилен-, бутилен-гликоли; пентан-, гексан-, гептан-, октан-, диоли, глицерин, бутан-, пентан-, гексан-триоли; сорбитол. Используемый в качестве р-рителя спирт должен иметь более низкую (сравнительно с ПС) т-ру кипения, что способствует его более быстрому улетучиванию при сушке. Иногда в пропитывающий р-р вводят смачиватель, а также проводят предварительную обработку сукна водой, для обеспечения набухания волокон. Это способствует проникновению внутрь волокон ПС, остающегося на сукне и после испарения воды. **П р и м е р:** сукно в последней стадии промывки обрабатывают 8—12% (от его веса) диэтиленгликоля, растворенного в смеси 15—20% изопропилового спирта и воды, в присутствии 3—4% смачивателя «ультравет 60L», а затем высушивают. А. Болденко

См. также: Строение и св-ва шерсти 38500; 13320Бх, 13352Бх. Строение и св-ва шелка 13363Бх. Теория крашения 35624. В-ва, применяемые для отделки тканей 38112. Сточные воды 36714

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

38438. **Съемка шкур с охлажденных туш.** **В о й н о в а П., С о л н ц е в а Г., Г е р л и ц ы н З., Р е з н и к И.**, Мясная индустрия СССР, 1957, № 6, 13—14

Проверен новый технологич. процесс съемки шкур с нутрованных туш крупного рогатого скота и свиней после предварительного охлаждения их в камере холодильника. После обескровливания, чистки щетками, промывки, забеловки и нутровки туши обильно смачивают холодной водой и помещают в камеру охлаждения с т-рой воздуха 0—2° при относительной влажности 95—98%. Через 17—18 час. т-ра в толще мяса была 5—8°. Съемка шкур с охлажденных туш производится при помощи фрикционной лебедки. Качество съемки шкур, а также качество шкур и мяса хорошие. О. М.

38439. **Растворимые коллагены из сухожилий животных.** **Н о д а** (**N o d a H a r u h i k o**), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 9, 981—983 (японск.)

38440. **Результаты, достигнутые в Чехословакии в области выработки подошвенных кож хромрастительного дубления. II.** **Т о м и ш е к. К у ч к а, М и н а р ж и к** (Dosavadni výsledky výroby chromotřísloných spodkových usni v ČSR II. T o m í š e k M, K u č k a L., M i n a r í k M.), Kožařství, 1955, 5, № 12, 227—228 (чешск.)

Подошвенная кожа хромрастительного дубления не уступает кожам обычного дубления ни по качеству, ни по аналитич. показателям. Производственный цикл сокращается с 86 до 39 дней. Износоустойчивость подошвы почти такая же, как и у обычной. Начало см. РЖХим, 1958, 20184. З. Бобырь

38441. **Достижения в области ускоренного дубления подошвенной кожи экстрактом мимозы в Южной Африке.** **Ш а т л у э р т** (Récents développements sud-africains dans le tannage rapide au mimosa du cuir à semelle. S h u t t l e w o r t h S. G.), Rev. techn. inds cuir, 1957, 49, № 11, 243—251 (франц.)

На 5 Международном конгрессе химиков-кожевников в Риме сделано сообщение о новых методах ускоренного дубления жестких кож «Осмотан» и «Либитан». Приведены описание методов и показатели физ.-мех. испытаний готовой кожи. Д. Горин

38442. **Новый способ дубления с применением сульфитцеллюлозного экстракта.** **Х а ф** (Un nouveau procédé de tannage a base d'extrait de sulfite cellulose. H o u g h A. T.), Rev. techn. inds cuir, 1957, 49, № 11, 239—243 (франц.)

Дубитель получают взаимодействием сульфитцеллюлозного экстракта с мочевиноформальдегидной смолой, которые образуют комплекс, обладающий дубящими свойствами. Спирты образуют с диметилолмочевиной легко полимеризующиеся эфиры. Спирт. группы сульфитцеллюлозного экстракта образуют с диметилолмочевиной эфир (лигнодиметилолмочевину), полимеризующийся в самой коже. Дубление проводят дубителем, полученным конденсацией сульфитцеллюлозного экстракта с мочевиной и CH_2O. Можно обрабатывать голье исходными в-вами без предварительной конденсации. Этот дубитель можно применять для предварительного или последующего дубления в комбинации с другими видами дубления. Д. Горин

38443. **Изучение дубления мономолекулярных белковых пленок. I.** **К а к и я м а, К а м э и** (K a k i y a m a H i t o o, K a m e i H i r o s h i), Токё когё сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, 1957, 52, № 1, 17—20 (японск., рез. англ.)

Установлено, что желатина (I) может быть получена в виде мономолекулярного слоя на водн. р-рах NaCl или $(NH_4)_2SO_4$. Параллельно изучались свойства монослоев I и яичного альбумина (II). При площади >0,9 *м²/мг* поверхностное натяжение монослоя I больше, чем II. Поверхностное натяжение II возрастает при сжатии пленки. При достаточном сжатии монослои II разрушаются, а монослои I нет, что объясняется частичным растворением последних. Пленка II имеет более плотную упаковку, чем пленка I. I содержит в молекуле больше групп пролина и оксипролина. Пленки I и II затвердевают под действием дубильной к-ты и не затвердевают при действии галловой к-ты или флороглюцина. Это показывает, что дубящее в-во должно иметь более высокий мол. вес и более двух реакционных групп в молекуле. И. Этингоф

38444. **Применение минеральных масел в кожевенной промышленности.** **П р а й с** (Mineralno ulje u kožarstvu. P r a j s T i b o r), Koža i obuča, 1957, 6, № 5, 161—163 (сербо-хорв.; рез. англ., нем., франц.)

Изложены современные представления о применении минер. масел в кожевенном произ-ве. О. М.

38445. **Увлажнение кожаных деталей низа обуви влажным воздухом перед формованием.** **Б и н е в с к и й П. С.**, Легкая пром-сть, 1957, № 12, 39—40

Проверен и внедрен в произ-во метод увлажнения деталей низа обуви влажным воздухом (т-ра 30—35°, относительная влажность воздуха 98 ± 1%, скорость

движения воздуха 1,5 *м/сек*). Подошвы увлажняются 2 часа, задники 2,5 часа. Прирост влажности (по сравнению с деталями в воздушно-сухом состоянии) для подошв 4—6%, для задников 6—8%. Такая влажность вполне достаточна для хорошего формования деталей, при этом хорошо сохраняется форма и не меняется цвет деталей. О. М.

38446. **Сравнительная эффективность различных соединений для предупреждения плесневения кож. Даль, Каплан** (Fungicidal effectiveness of compounds applied to leather. Dahl Sverre, Kaplan Arthur M.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, **52**, № 10, 536—549 (англ.)

Изучены 126 водонерастворимых препаратов с известным хим. строением по их способности предупреждать плесневение кож. Неотделанную подошвенную кожу растительного дубления пропитывали р-ром испытывавшихся препаратов в органич. р-рителях из расчета введения в кожу 0,6% препарата. Для сравнения применяли *n*-нитрофенол, который защищает кожи от плесневения при конц-ии 0,3% в самых жестких условиях испытания. Лучшие результаты были получены со следующими соединениями: *бис*-(2-хлор-4-нитрофенил)-карбонат; 1,4-нафтохинон; 2-хлор-4-нитрофенол; 4,6-динитро-2-метилфенол; 4,6-динитро-3-метилфенол; 4-нитрофенол; 2,4-динитрофенил-тиоцианат. И. Этингоф

38447. **Кожа для обуви. Гран** (Skoläder. Gran Gunnar), Tekn. tidskr., 1957, **87**, № 2, 27—31 (шведск.)

Обзор свойств и методов испытаний. К. Г.

38448. **Отношение кожи к воде и водяному пару. Мартинелли** (Das Verhalten von Leder genen flüssiges und dampfförmiges Wasser. Martinelli Bruno), Chem. Rundschau, 1957, **10**, № 20, 466—468 (нем.)

Обзор по вопросу о механизме водонамокаемости, водопромокаемости, сорбции водяных паров и паропроницаемости кож и значении этих показателей для оценки качества кож. Библ. 23 назв. И. Э.

38449. **Определение содержания формальдегида в коже. Мамедов М. А.** Легкая пром-сть, 1954, № 12, 34—35

38450. **Химико-технологические исследования листьев *Rhus Cotinus* и *Rhus typhina*. Струб, Мага, Ярошинская-Драбик** (Studiul chimico-tehnologic al frunzelor de *Rhus Cotinus* şi *Rhus typhina*. Strub Const., Maga Cornelia, Jaroşinschi-Drabic Irina), Studii si cercetări stiint. Acad. RPR Fil. Iăşi. Chim., 1956, **7**, № 1, 75—93 (рум.; рез. русск., франц.)

Содержание таннидов (Т) в листьях *Cotinus Ceggigria* (*Rhus Cotinus*) (I) и *Rhus typhina* (II) увеличивается с их ростом, достигая максим. величины 19,48 и 14,43% соответственно, когда листья становятся красными. Доброкачественность (Д) экстракта увеличивается с ростом содержания Т в листьях, достигая максим. величины для I 51,76%, для II 47,62%. Желтые листья I имеют низкое содержание Т (12,43%), содержание Т в желтых листьях II такое же, как в красных, при более высокой Д экстракта (52,91%). Оптимальный период уборки, соответствующий максим. содержанию Т,— в конце октября для листьев I и в конце сентября для листьев II. При интенсивном облучении изолированного дерева II солнечными лучами даже зеленые листья содержали 14,85% Т, однако Д экстракта (43,54%) несколько ниже, чем в красных листьях. Оптимальная т-ра экстракции для листьев I и II 90—100°. Подсушка листьев теплым воздухом сразу после уборки повышает кол-во экстрагируемых Т и предохраняет их от порчи при хранении; оптимальная т-ра воздуха для I 70°, для II 70—100°. Качеств. р-ции на Т и диспергируемость Т I и II указывают на возможность применения их в смеси. Оба экстракта дают хорошие результаты при дублении тонких (овечьих) кож. Г. Маркус

38451. **Чувствительность таннидов к нагреванию. Ярошинская-Драбик, Струб, Мага, Бургеля** (Asupra sensibilităţii la temperatură a taninurilor. Jaroşinschi-Drăbic Irina, Strub Const., Maga Coruelia, Burghelea Cheorghe), Studu şi cercetări ştiint. Acad. RPR Fil. Iăşi. Chim., 1956, **7**, № 1, 129—145 (рум.; рез. русск., франц.)

На образцах еловой коры (возраст деревьев ~ 60 лет) со степенью измельчения 2—3 *мм*, 3—7 *мм* и 7—15 *мм* изучено изменение кол-ва таннидов (Т), нетаннидов (НТ) и нерастворимых в-в (НР) в водн. экстракте и неэкстрагируемых в-в (НЭ) в остатке дубильного материала (ДМ) в зависимости от т-ры и скорости экстракции, степени измельчения ДМ и отношения кол-ва воды к кол-ву ДМ. Кол-во извлеченных Т при равных условиях экстракции (продолжительность 2 часа, из них 1 час при 50—70° и 1 час при 70—100°) уменьшается с увеличением размеров частиц ДМ и составляет (в % к кол-ву ДМ) при степени размельчения 2—3 *мм*, 3—7 *мм* и 7—15 *мм* соответственно 9,33, 8,56, 4,00. Увеличение продолжительности экстракции до 3 час. при одинаковой т-ре увеличивает кол-во Т до 10,29% (при степени измельчения 2—3 *мм*), уменьшает кол-во НТ и кол-во НЭ в остатке ДМ. Дальнейшее увеличение продолжительности экстракции еще больше снижает кол-во НЭ в остатке ДМ, уменьшает кол-во Т и увеличивает кол-во НТ в экстракте, что указывает на большую степень расщепления Т под действием т-ры, в результате чего они аналитически определяются как НТ. Для ДМ размера 7—15 *мм* получено максим. кол-во Т 7,03% при нагреве в течение 10 час. (6 час. при 50—70° и 4 часа при 70—100°). При любой степени измельчения ДМ кол-во Т растет с увеличением отношения кол-ва ДМ к кол-ву воды от 4 : 1000 до 4 : 47, после чего снова уменьшается; таким же образом меняется кол-во НТ. Г. Маркус

38452. **Кора ели (*Abies pectinata*) как дубильный материал. Алекса, Струб, Мага, Ярошинская-Драбик, Манчиу** (Coaja de brad (*Abies pectinata*) ca material tanant. Alexa Gh., Strub Const., Maga Cornelia, Iaroşinschi-Drabic Irina, Manciu Maria), Studii şi cercetări ştiinţ Acad. RPR Fil. Iaşi Chim., 1956, **7**, № 1, 147—157 (рум.; рез. русск., франц.)

Содержание таннидов (Т) в коре ели (*Abies pectinata*), снятой на высоте 2 *м* от основания, составляет (в %): 4,62, 4,31, 5,34, 5,09, 5,82 и 5,31 при возрасте дерева соответственно 20, 35, 45, 50, 80 и 93 года. Доброкачественность (Д) экстракта составляет соответственно 55,00, 53,67, 62,23, 60,30, 56,61 и 64,83. Высокая Д указывает на ценность еловой коры как дубильного материала, который может быть применен для улучшения Д экстракта из коры пихты (*Picea*). Кол-во экстрагируемых Т растет с продолжительностью экстракции (Э), но этот рост снижается с возрастом дерева. Резкие повышения т-ры в процессе Э снижают выход Т и Д. Добавление сульфита при Э увеличивает выход Т из коры 80-летней ели на 8—15% в зависимости от продолжительности Э. Удаление смолистых в-в из коры перед Э не улучшает выхода Т из Д. Г. Маркус

38453. **Использование отработанных сульфитцеллюлозных щелоков в качестве дубителей. V. Об избирательной сорбции гольевым порошком таннидов из их смеси. Сакимото, Катаяма** (Sakimoto Yukichi, Katayama Koji), Нихон тикусан

гаккайхо, Japan. J. Zootechn. Sci., 1955, **26**, № 3, 149—153 (японск.; рез. англ.)

Для исследования смеси таннидов (Т) и изучения их избирательной сорбции гольевым порошком применен метод определения этилацетатных чисел. Изучены двойные смеси равных частей Т. В смеси Т мимозы и мангрове наблюдалась избирательная сорбция Т мимозы, которая была больше при pH 5,8, чем при pH 4,3. В смеси квебрахо и мангрове наблюдалась избирательная сорбция Т квебрахо, которая была больше при pH 4,5, чем при pH 6,1. В смеси мимозы и сульфитцеллюлозного экстракта наблюдалась небольшая избирательная сорбция Т мимозы при pH 4,0 и 5,8. В смеси квебрахо и мимозы Т квебрахо избирательно сорбировался в значительной степени при pH 3,9 и при pH 6,0. В смеси квебрахо и сульфитцеллюлозного экстракта наблюдалась избирательная сорбция Т квебрахо при pH 4,0 и 5,9. В смеси каштана и мимозы наблюдалась только небольшая избирательная сорбция Т каштана. Проведенные опыты снова подтвердили, что избирательная сорбция наблюдается только в начальных стадиях растительного дубления и ее интенсивность зависит от свойств компонентов смеси и характера изменения pH дубильных р-ров. См. РЖХим, 1958, 10142. И. Этингоф

38454 Д. **Изучение факторов, обусловливающих старение нитроцеллюлозных покрытий. Лахтин А. Л.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, М., 1957

38455 П. **Способ получения эмульсий для обработки кожи и меха. Тромсдорф, Гримм, Абель** (Förfaringssätt vid framställning av emulsioner för läderframställning och pälsberedning. Trommsdorff E., Grimm O., Abel G.), [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Шведск. пат. 153482, 21.02.56

При получении жировых эмульсий эмульгаторами служат водорастворимые соли щел. металлов сополимера метакриловой к-ты и такого мономера, полимер которого растворяется или набухает в углеводородах. Пример. 100 ч. соевого масла эмульгируют 50 ч. 10%-ного водн. р-ра NH_4-соли низковязкого сополимера 70% метакриловой к-ты и 30% стирола. Для обработки кожи эмульсию разбавляют водой или эмульсией сульфированных масел. К. Герцфельд

38456 П. **Метод повышения устойчивости кож к нагреванию и давлению** (Procédé pour améliorer le comportement des cuirs à la chaleur et à la pression, et produits en résultant) [Soc. d'Exploitation des Ets Baudou (S. A. R. L.)]. Франц. пат. 1125011, 23.10.56

Для повышения термостойкости кож различных видов дубления и для предупреждения выдавливания из них жиров при одновременном действии повышенных давлений предложено полностью обезвоживать кожи перед тем, как их подвергают действию повышенных т-р и давления. При этом кожу нужно предохранять от повторного сорбирования ею влаги перед нагреванием. Предварительное обезвоживание производят при помощи гигроскопич. в-в, током сухого воздуха, при помощи лучистой энергии и т. д. И. Этингоф

38457 П. **Импрегнирование и наполнение кож. Микелей, Кёллинг, Кунце** (Imprägnieren und Füllen von Leder. Miekeley Arthur, Kölling Georg, Kunze Wilhelm) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 962467, 25.04.57

Кожи импрегнируют и наполняют водн. дисперсиями сополимеров в смеси с конденсирующимися метилольными производными меламина, мочевины или аналогичных соединений или их эфиров. Сополимеры получают из 70—85 ч. несимметричного дихлорэтилена и 15—30 ч. полимеризующегося алифатич. эфира, напр. метакрилового эфира, винилацетата, винилформиата или их смесей. Этот метод особенно пригоден для импрегнирования рыхлых кож, но может применяться также для пропитки подошвенных кож. Пример. 30 ч. 33%-ной водн. дисперсии сополимера, 80 ч. несимметричного дихлорэтилена и 20 ч. бутилакрилата (pH 4) смешивают с 6 ч. частично (на 10—20%) этерифицированного метиловым спиртом три- или тетраметилолмеламина и 64 ч. воды. Эту смесь наносят 2 или 3 раза щеткой на сухую рыхлую кожу (полы) растительного дубления. Импрегнированную кожу сушат в мягких условиях, лучше в натянутом состоянии, и отделывают обычным образом. При импрегнировании мягких кож, напр. одежных, смесь разбавляют, а также добавляют 0,5—1% анионной жировой эмульсии. И. Этингоф

38458 П. **Способ импрегнирования кож. Лолер** (Process for impregnating leather and product. Lawler Paul F.), Пат. США 2763577, 18.09.56

Предлагаемый способ импрегнирования легких обувных кож с неповрежденным лицевым слоем увеличивает прочность лицевого слоя и его износостойкость, повышает водостойкость кожи, улучшает внешний вид ее при сохранении пористости и паропроницаемости. Неотделанную кожу пропитывают со стороны лицевой поверхности 15—30%-ным р-ром пластифицированной водонерастворимой синтетич. смолы в органич. р-рителе (кол-во р-ра 15—50% от веса кожи) на глубину не менее 15% и не более 50% от средней толщины кожи. Конц-ия р-ра зависит от вида кожи, ее пористости и вязкости применяемой смолы. Применяют сополимеры на основе винилхлорида, метилакрилатную, винилацетатную, бутилметакрилатную смолы. Пример. Кожу хромрастительного дубления, слегка шлифованную (толщина 1,5 *мм*), пропитывают составом, содержащим: 100 *г* смолы винилит VYHH (сополимер винилхлорида и винилацитата с бо́льшим содержанием винилацетата); пластификаторы: 43 *мл* флексола ДОР [ди-(2-этилгексил)-фталат], 43 *мл* флексрицин P-4 (метилацетилрицинолеат); р-рители: метилэтилкетон 310 *мл*, бутилацетат 100 *мл*, толуол 170 *мл*, ксилол 52 *мл*. Вязкость р-ра 43 *спуаз*. Расход р-ра $\sim$ 318 *мл/м²*. Устойчивость к истиранию обработанной кожи в 2,9 раза больше, чем у необработанной. И. Этингоф

38459 П. **Метод восстановления первоначального внешнего вида импрегнированных кож путем растворения импрегнирующего вещества с поверхности кожи. Дейвис** (Method for restoring original appearance of impregnated leather by dissolving the impregnant on the surface of the leather. Davis John H.), [United States of America as represented by the Secretary of Commerce]. Пат. США 2766134, 9.10.56

Для восстановления внешнего вида кож, импрегнированных каучуком, маслами, восками, полимеризованной канифолью, предложено сначала промывать эти кожи р-рителем (напр., бзн., гликолевым эф., сп., кетонами) в течение времени, достаточного только для растворения импрегнирующего в-ва в поверхностном слое кожи. Затем, до испарения первого р-рителя, промывают кожу вторым р-рителем, смешивающимся с первым р-рителем и с водой, но не растворяющим импрегнирующее в-во. Затем кожу промывают водой. Пример. Кожу, пропитанную полимеризованной канифолью и бутилкаучуком, сначала промывают бензином, чтобы удалить из поверхностного слоя кожи каучук. Затем ее промывают ацетоном, который не растворяет каучук, но смешивается с бензином. Ацетон растворяет на поверхности кожи полимеризованную канифоль. Затем промывают кожу водой, которая смешивается с ацетоном. Промывка р-рителями продолжается 30—90 сек., а водой 5 мин. И. Этингоф

38460 П. Способ покрытия кожи виниловыми лаками. Танака, Танака. Японск. пат. 7045, 27.10.54

Нанесение на кожу винилового покрытия придает ей блеск, водонепроницаемость и мягкость. Пример. сополимер 85 ч. винилхлорида и 15 ч. винилацетата растворяют в смеси 30 ч. бензола, 10 ч. кетона, 40 ч. эфира, добавляют дамаровую смолу, эфир канифоли и пластификатор. Полученный состав наносят на поверхность кожи. На валки, нагретые до 100°, наносят твердый парафин и обычным способом пропускают через валки кожу. А. Фрадкин

38461 П. Способ получения животного клея. Кил (Method of preparing animal glue. Keil Havard L.) [Armour and Co.]. Пат. США 2741576, 10.04.56

Содержащие коллаген животные ткани перед извлечением клея горячей водой дезинфицируют H_2O_2 и подвергают действию водн. смеси, содержащей 0,5—3% (от веса материала) микроорганизмов типа дрожжей (*Saccharomyces cerevisiae, Mycoderma, Torulopsis*) и 0,5—3% селективного бактерицида, уничтожающего гнилостные бактерии, но безвредного для дрожжей, напр. кремнефтористого натрия. Обработка продолжается 2—4 дня при 35°. За этим следует обработка известью (5% от веса материала) в течение 5—10 дней, после чего введением $(NH_4)_2CO_3$ снижают pH до 9,5—9,0 и извлекают клей горячей водой. Пример. 11,34 *кг* кусков мокросоленой животной шкуры промывают и заливают тройным кол-вом воды, содержащей 0,11 *кг* 30%-ной H_2O_2. Через 3 часа стояния при 35° добавляют 0,11 *кг* хлебопекарных дрожжей с таким же кол-вом глюкозы и выдерживают при 35° 24 часа, после чего вводят 0,11 *кг* кремнефтористого натрия. Через 3 дня волос легко отделяется от шкуры, сырье промывают и снова заливают водой, куда добавляют 0,56 *кг* извести. Через 7 дней стояния при 21° сырье промывают и заливают свежей водой, содержащей 0,90 *кг* $(NH_4)_2CO_3$. Через 24 часа сырье кипятят обычным путем для извлечения клея. После 4—6-часовых варок получают 2,4 *кг* клея с прочностью геля 451 и средней вязкостью 152. Ю. Васильев

38462 П. Способ осаждения и концентрирования растительных белков. Тейлор (Sätt att utfälla och koncentrera vegetabiliska globuliner. Taylor H.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Шведск. пат. 151213, 23.08.55

Для осаждения белков, экстрагированных 0,1%-ным р-ром NaOH из молотого арахиса, доводят pH до $\sim$ 3,5, затем добавляют р-р NaOH до изоэлектрич. точки (pH $\sim$5), при которой концентрируют суспензию белков на быстроходной непрерывнодействующей центрифуге. К. Герцфельд

38463 П. Способ получения морозостойкой искусственной кожи. Демме (Verfahren zur Herstellung von kältebeständigem Kunstleder. Demme Ernst) [Karl Freudenberg R.-G. Auf Aktien]. Пат. ФРГ 960809, 28.03.57

Волокна в виде полотнища пропитывают водн. дисперсиями морозостойких полимеров. После сушки эти слои покрывают с одной или с обеих сторон слоем гомог. вулканизующегося материала, напр. смесью на основе синтетич. или натурального каучука, и прессуют при высокой т-ре, при которой происходит вулканизация указанных смесей. Пропитку волокнистых слоев можно производить также вулканизующимися в-вами, напр., смесями натуральных или синтетич. латексов, вулканизующих агентов и ускорителей. Пример. 100 ч. хлопчатобумажных отходов превращают на кардочесальной машине в полотнище. Полотнище пропитывают смесью 200 ч. 50%-ной дисперсии бутадиенстирольного сополимера, 400 ч. воды, 5 ч. колл. серы, 5 ч. окиси цинка, 2 ч. дибензилового эфира и 0,8 ч. полиаминных оснований. Пропитанное полотнище сушат при т-ре ниже 100° и разрезают на пластины 70 $\times$ 100 *см*. По 3 пластины склеивают дисперсией сополимера бутадиена и эфира метакриловой к-ты и прессуют на холоду. Сушат при 25°. С помощью каландра на поверхность полученной пластины напрессовывают пленку из сополимера бутадиена толщиной 0,1 *мм*. Пластину кладут стороной без покрытия из синтетич. каучука на войлочную прокладку, опудривают карбонатом магния, покрывают металлич. пластиной с выгравированным рисунком и прессуют в вулканизационном прессе при 120° и давл. 40 *кг/см²* в течение 10 мин. Отмывают пудру разб. р-ром HCl, промывают и сушат. Пластину покрывают лаком из 1 ч. суперполиамида, 8 ч. метанола и 2 ч. воды. И. Этингоф

38464 П. Способ и аппарат для производства искусственной кожи типа замши (Procédé de fabrication de formats de peau du chamois artificielle et appareil à cet effet) [Novacel (S. A.)]. Франц. пат. 1120726, 11.07.56

Искусственную кожу типа замши изготовляют из пастообразной смеси, содержащей вискозный р-р большой вязкости, не подвергавшийся созреванию, с большим кол-вом ксантогената, растворимые кристаллы (Na_2SO_4) и джутовые волокна. Эту пасту наносят тонким слоем на поверхность формы. Поверхность формы делается гофрированной или с впадинами, образующими рисунок на поверхности кожи при прессовании. Пасту можно также наносить на редкую ткань или последняя может находиться внутри пастообразной массы в виде промежуточного слоя. Форму закрывают и массу коагулируют нагреванием. Коагуляцию можно также производить погружением формы в коагулирующую ванну. После коагуляции разбирают форму, а полученные изделия (пластины) промывают, пластифицируют и сушат. И. Этингоф

См. также: Строение и св-ва белков 13328Бх, 13329Бх, 13331Бх, 13332Бх, 13340Бх, 13348Бх. Растительные дубители 36419—36422; 13872Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Ю. С. Липатов*

38465. Теория растворов высокомолекулярных веществ. Имото, Оцу, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 9, 654—657 (японск.)

Обзор. Библ. 98 назв.

38466. О термодинамических свойствах системы нитроцеллюлоза — ацетон. Динер, Мюнстер (Über die thermodynamischen Eigenschaften des Systems Nitrocellulose — Aceton. Diener H., Münster A.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 3-4, 202—222 (нем.)

Для 8 хорошо охарактеризованных фракций нитроцеллюлозы (мол. в. 20 000 — 400 000) определены осмотич. давления при 15 и 40° и вычислены 2-й и 3-й вириальные коэф. B^* и C^*. Установлено, что с ростом степени полимеризации P_n, B^* уменьшается в соответствии с ф-лой Мюнстера (Münster A., Z. Naturforsch.,

947, 2a, 272; J. Chim. physique, 1952, 49, 128) $B^* = RTV_1 / 2M_0M \{1 + \alpha_p + (z-2)\,p\,[1 - 0 \cdot \exp|-W/RT)]\}$; $\alpha_p = (z-2)/z\,\{Sz\,[1 - \{(z-1)/z\}^{p/s}] - 1\}$ и $o = p^2 / [\exp(-W_{or}/RT) + p - 1)^2$, где z — среднее координационное число, p — число возможных ориентаций молекул р-рителя, S — число мономерных звеньев в статич. сегменте, W — нормированная энергия взаимодействия между соседними звеньями разных молекул, W_{or} — энергия ориентации молекул р-рителя относительно молекулы полимера. Эксперим. данные соответствуют теоретич. кривой со значениями $z = 4{,}5$; $S = 46$; $p = 19{,}9$; $W = -915$ *кал/моль*; $W_{or} = -2680$ *кал/моль*. Из температурной зависимости осмотич. давления вычислены энтропии разбавления в зависимости от мол. веса фракции. Показано, что в исследуемой системе при мол. в. $\sim 150\,000$ энтропия разбавления близка к идеальному значению, при более низких мол. весах — выше и при более высоких — ниже идеального значения.

Ю. Липатов

38467. **Распределение молекулярных весов поликапролактама. Менчик** (Distribuce molekulových vah částic polykaprolaktamu. Menčík Zdeněk), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 823—826 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 4, 1249—1252 (англ.; рез. русск.)

Выведено соотношение для распределения мол. весов частиц в последней стадии гидролитич. полимеризации капролактама. Эта стадия определяется равновесием между р-циями полимеризации, деполимеризации и трансамидирования. Рассчитана равновесная конц-ия мономера на основании соотношения для баланса мономера и воды в состоянии равновесия.

M. Kolínský

38468. **Абсорбция паров растворителя поливинилхлоридом. Кумэ, Имото, Тамано, Сумитани,** Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, 12, № 125, 390—397 (японск.)

38469. **Текучесть растворов высокополимеров. Ямамото.** Нихон буцури гаккайси, 1957, 12, № 10, 466—475 (японск.)

Обзор. Библ. 47 назв.

38470. **Зависимость вязкости растворов полимеров от концентрации. Роль неньютоновского течения. Богданецкий, Экснер** (Závislost viskosity roztoků polymerů na koncentraci. Vliv nenewtonského toku. Bohdanecký Miloslav, Exner Josef), Chem. listy, 1957, 51, № 6, 1029—1035 (чешск.); Collect. czechosl. chem. commun., 1958, 23, № 2, 198—205 (нем.; рез. русск.)

Проведена оценка разветвленности молекул полимера на основе ур-ний Хаггинса $\eta_{sp} / c = [\eta] + k_H [\eta]^2 c$ (1), Шульца $\eta_{sp} / c = [\eta] + k' [\eta]\, \eta_{sp}$ (2) и Мартина $\eta_{sp} / c = [\eta] + k_M [\eta]\, c$ (3). Изучена зависимость постоянных в ур-ниях от мол. веса и градиента скорости для полиметилметакрилата в бензоле, толуоле, тетрахлорэтане и хлороформе и для полибутилметакрилата в хлороформе. Установлено, что для $[\eta] < 300$ возможно использовать любое ур-ние без учета неньютоновского течения. При более высоких значениях $[\eta]$ приложимость ур-ния (1) ограничена. Ур-ния (2) и (3) справедливы прежде всего для нулевого значения градиента скорости, однако они применимы с удовлетворительной точностью и для ненулевого постоянного градиента. В случае непостоянного градиента имеет силу только приблизительно ур-ние (3). Константы в ур-ниях (2) и (3) возрастают с ростом градиента и с мол. весом и не зависят от мол. веса только в случае нулевого градиента скорости.

Luboš Matoušek

38471. **Аномальное поведение разбавленных растворов высокополимеров. Хираи,** Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 145, 252—258 (японск.; рез. англ.)

Зависимость приведенной вязкости р-ров высокополимера от конц-ии имеет максимум при определенной конц-ии C_c. Численные значения произведения $[\eta]_c C$ ($[\eta]_c$ — приведенная вязкость, C_c — конц-ия в зависимости от вида р-рителя) равны 2,5 или $\sim 0{,}1$. Эти результаты получены также путем теоретич. рассмотрения в предположении, что полимерные молекулы могут принимать сферич. или палочкоподобную конфигурацию в р-ре и что они могут непосредственно соприкасаться друг с другом при крит. конц-ии C_c. Резюме автора

38472. **Аномальная вязкость растворов полимеров при очень малых концентрациях. Каваи, Саито** (Anomalous viscosity behavior of polymer solutions at very low concentrations. Kawai Tōru, Saito Kazuhisa), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 113, 213—222 (англ.)

Пользуясь литературными данными, авторы показывают, что для ряда р-ров полимеров при конц-иях $C < 0{,}001$ *г/см²* наблюдается аномалия: приведенная вязкость η_{sp} / C уменьшается с уменьшением C, проходит через минимум и затем возрастает. Предполагается, что возрастание η_{sp} / C при очень больших разбавлениях связано с разворачиванием цепей полимеров при переходе к конц-иям, при которых молекулы полимера уже не соприкасаются друг с другом. Используя ур-ния статистич. теории цепных молекул Каваи, Кригбаума и Флори — Фокса, авторы получают теоретич. кривые $\eta_{sp} / C - C$ с минимумом в области малых C. В качеств. согласии с опытом минимум более резко выражен для полимеров с бо́льшим мол. весом; рост η_{sp} / C с разбавлением сильнее в хороших р-рителях, чем в плохих.

И. Слоним

38473. **Вычисление размеров молекул при конечных концентрациях полимера. Кригбаум** (Calculation of molecular sizes at finite polymer concentrations. Krigbaum W. R.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 113, 222—226 (англ.; рез. нем., франц.)

Предложена теория размеров полимерных молекул в р-ре с конечной конц-ией полимера. Из выражений для хим. потенциалов молекул р-рителя и сегментов полимерных молекул (кроме рассматриваемой i-й полимерной молекулы) внутри и вне объема, занимаемого i-й молекулой, получено условие минимума свободной энергии для процесса замещения δn полимерных сегментов других молекул внутри объема i-й молекулы на δn молекул р-рителя. Решая это ур-ние для случая, когда общая объемная конц-ия сегментов макромолекул значительно больше объемной конц-ии сегментов i-й макромолекулы, автор устанавливает связь общей объемной конц-ии сегментов внутри объема i-й макромолекулы φ_2 с их конц-ией вне этого объема v_2. Рассматривая условие минимума свободной энергии для процесса набухания i-й макромолекулы в р-рителе (Flory P. J., J. Chem. Phys., 1949, 17, 303) и пользуясь полученной связью между φ_2 и v_2, автор находит выражение для отношения α размеров молекулы в данном и идеальном р-рителях $\alpha^5 - \alpha^3 = \{C_M M^{1/2} (1/v_1 - 2\chi_{12}) \cdot [1 + xv_2(1/v_1 - 2\chi_{12})]^{-1}\} \{1 - xv_2 \varphi_i \cdot [1 + xv_2(1/v_1 - 2\chi_{12})]^{-1} + \ldots\}$, где M — мол. вес полимера, c_M — константа для данной пары полимер — р-ритель, зависящая от т-ры, v_1 — объемная конц-ия молекул р-рителя вне объема i-й молекулы, x — отношение мол. объемов полимера и р-рителя, φ_i — конц-ия сегментов i-й молекулы внутри ее объема, χ_{12} — коэф. Это выражение при $v_2 \to 0$ переходит в известную ф-лу Флори, но с ростом v_2 α быстро стремится к единице, т. е. молекула сжимается, при-

нимая размеры, не возмущенные взаимодействиями дальнего порядка. О. Птицын

38474. Рентгенограммы ориентированной пленки, снятые под большими и малыми углами в трех направлениях. Статтон, Годард (Tridirectional x-ray patterns of oriented film at wide and small angles. Statton W. O., Godard Grace M.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 10, 1111—1113 (англ.)

Исследованы рентгенограммы ориентированной пленки полиэтилентерефталата в 3 взаимно перпендикулярных направлениях: перпендикулярно плоскости пленки и в плоскости пленки параллельно и нормально направлению растяжения. Пленка была предварительно растянута до четырехкратной длины при 100° и затем закристаллизована при 180°. Рентгенограммы снимались как под большими, так и под малыми углами. Совокупность полученных рентгенограмм позволяет определить размеры, ориентацию и расположение кристаллитов, долю аморфного материала и форму микропустот. В исследованном образце кристаллиты обладали плоской ориентацией и имели 45 А в ширину (в плоскости пленки) и 60 А в толщину (перпендикулярно плоскости пленки). Период в направлении растяжения составлял 125 А (75 А — длина кристаллита и 50 А — аморфный материал). Пленка состоит из тонких слоев толщиной в 60 А, расположенных так, что кристаллиты одного слоя соприкасаются с аморфными областями соседних слоев. Рентгенограммы под малыми углами не согласуются с предложенным недавно (РЖФиз, 1956, 13198) расположением кристаллитов в виде «свернутой ленты». О. Птицын

38475. Проблема межмолекулярных связей в целлюлозе. Машура (Otázka väzieb v celulóze. Mašura V l.), Papír a celulosa, 1957, 12, № 9, 189—192 (словацк.; рез. русск., нем., англ.)

Обзор существующих представлений о природе межмолекулярных связей в целлюлозе. Библ. 16 назв. Ю. Липатов

38476. Изучение полимеров физическими методами. Бхагавантам (Polymers as studied by some physical methods. Bhagavantam S.), Current Sci., 1957, 26, № 11, 341—344 (англ.)

Рассматриваются методы исследования релаксационных свойств, явлений перехода, вязкости и светорассеяния полимеров. Ю. Липатов

38477. Зависимость скорости звука в пластмассах от температуры. Верма, Кор (Temperature dependence of ultrasonic velocity in plastics. Verma G. S., Kor S. K.), Physica, 1957, 23, № 4, 306—308 (англ.)

С помощью измерения угла полного внутреннего отражения продольных волн в пластинах из исследуемого материала определены скорости (v) ультразвука (частота 3 *Мгц*) в пяти пластич. массах; в четырех из них (mouldrite, perspex, стирон и полистирол) измерена зависимость v от т-ры в интервале 20—80°. Во всех случаях обнаружено скачкообразное изменение температурного коэф. v в трех пластмассах при 50° и в одной при 60°. При тех же т-рах скачкообразно изменяются коэф. термич. расширения. Б. Кудрявцев

38478. Влияние саморазогрева на дилатометрические измерения при полимеризации и других цепных реакциях. Бенгоу (Some effects of self-heating on dilatometric measurements in polymerization and other chain reactions. Bengough W. I.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 10, 1346—1354 (англ.)

Исследована кинетика фотополимеризации винилацетата и бутилакрилата при 25° в дилатометре, снабженном термопарой; сенсибилизатор — динитрил 1,1′-азо-*бис*-циклогексанкарбоновой к-ты. В течение первых 10—20 мин. р-ция протекает в дилатометре диам. 25 *мм* при неизотермич. условиях. Изменение т-ры отражается на форме кривой сжатие — т-ра и приводит к значительным ошибкам при дилатометрич. исследованиях начальной стадии полимеризации (исследование нестационарной кинетики или ингибирования). Влияние повышения т-ры внутри дилатометра на скорость р-ции очень мало, особенно при фотополимеризации. А. Праведников

38479. Фотополимеризация акрилонитрила в растворе перхлората магния. Грёбе, Шподе (Über die Photopolymerisation von Acrylnitril in Magnesiumperchlorat-Lösung. Gröbe V., Spode E.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 21, 560—561 (нем.)

Проводилась фотополимеризация акрилонитрила (1,14 *мл*) в 2,50 *мл* р-ра, полученного смешением 1500 *г* 50%-ного р-ра $Mg(ClO_4)_2$, 8,3 *мл* 64,9%-ной $HClO_4$ и 0,833 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при интенсивности УФ-света $2{,}94 \cdot 10^4$ *эрг* $см^{-2}$ $сек^{-1}$ и поверхностной дозе 10^7 *эрг* $см^{-2}$ и 26°. Выход полимера в области 313—436 *мμ* пропорционален кол-ву поглощённой энергии. Уд. вязкость 0,1%-ных р-ров полимера в диметилформамиде изменяется симбатно, но не пропорционально выходу. Максимум поглощения и выхода при 334 *мμ*. При $\lambda > 436$ *мμ* поглощения и полимеризации не происходит, при $\lambda < 313$ *мμ* поглощение ещё велико, но полимера образуется относительно мало. Установлена пропорциональность между кол-вом восстановленного Fe и числом полимерных цепей. При 5-кратном увеличении интенсивности при одинаковой дозе выход и средняя степень полимеризации падают на ~ 70%. Т. Гриценко

38480. Влияние хлорнокислых солей на полимеризацию стирола. Лосев Б. И., Захарова Ю. Н., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 4, 609—612

Изучалось влияние добавок $KClO_4$ (**I**), NH_4ClO_4 (**II**), $Ba(ClO_4)_2$ (**III**) и $Mg(ClO_4)_2$ (**IV**) на полимеризацию (П) стирола (**V**) при 20—90°. Скорость П в присутствии **I**, **II** и **III** подчиняется ур-нию: $d[M]/d\tau = K[M][C] + \beta[M]$, где $[M]$ и $[C]$ — кон-ции **V** и добавки соответственно, K — константа, зависящая от добавки, β — константа скорости П в отсутствие добавки. Энергии активации П с **I**, **II** и **III** равны 11,7, 14,3 и 14,9 *ккал/моль* соответственно. Мол. вес полимера снижается с увеличением кол-ва добавки; состав полимера строго соответствует ф-ле $(C_8H_8)_n$. В присутствии **IV** мол. веса значительно ниже, а скорость П больше, чем с **I**, **II** и **III**. **I**, **III** и **IV** не разлагаются в **V** при 20—90°. Сделаны предположения о каталитич. природе П в присутствии перхлоратов. В присутствии KCl, $BaCl_2$ и $MgCl_2$ индукционный период при П **V** возрастает. Т. Гриценко

38481. Константы скоростей при полимеризации метилметакрилата. Ферингтон, Тобольский (Rate constants in the polymerization of methyl methacrylate. Ferington T. E., Tobolsky A. V.), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 3, 325—26 (англ.)

Авторы делают ряд критических замечаний по поводу статьи Нанди (РЖХим, 1958, 23695). А. Праведников

38482. Аллиловая полимеризация. I. Полимеризация аллилацетата. II. Кинетика полимеризации аллилацетата. III. Эффективная передача цепи. IV. Полимеризация и сополимеризация хлористого аллила. V. Полимеризация и сополимеризация аллилхлорацетата. VI. Полимеризация и сополимеризация аллилбензоата. VII. Сополимеризация винилацетата и аллилацетата. VIII. Полимеризация аллиловых эфиров. IX. Полимеризация аллилацетата и галогенированных углеводородов. Сакурада, Такахаси. X. Полимеризация и сополимеризация аллиллаурата. Сакурада, Такахаси, Мата. XI. Полимеризация аллилацетата, инициированная 2,2′-динитрилом азоизомасляной кислоты. Сакурада, Такахаси (Sakurada Ichiro, Takahashi

Gusaku) Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1954, 11, 255—260; 260—265; 266—270; 286—290; 291—294; 295—299; 344—348; 348—353; 353—357; 1955, 12, № 124, 362—367; 1955, 13, № 129, 25—30 (японск.; рез. англ.)

I. Установлено, что при полимеризации аллилацетата (I), инициированной перекисью бензоила (II), независимо от начальной конц-ии инициатора и глубины превращения, 20% образующихся полимерных молекул содержат одну двойную связь. В этих же условиях выделены также: фенилбензоат, димер I и продукт присоединения бензоатной группы к молекуле I. При применении в качестве инициатора перекиси o = Cl-бензоила 54—72% полимерных молекул содержат атом Cl.

II. Предложен механизм полимеризации I, согласующийся с установленными на опыте уменьшением отношения скорости (R) расхода мономера к скорости расхода инициатора при увеличении начальной конц-ии инициатора и постоянстве средней степени полимеризации (P) в этих же условиях.

III. Для полимеризации аллиловых соединений получено выражение для отношения скорости р-ции передачи цепи, сопровождающейся ингибированием, к скорости р-ции передачи цепи без ингибирования, как функции R и P, которое согласуется с опытными данными (анализ содержания перекисных групп в полимере). Передача цепи с ингибированием преобладает в случае аллил- и этилкарбонатов и этилового эфира. Передача без ингибирования преобладает в случае аллил- и этиллауратов, -бензоатов, -хлоридов и -хлорацетатов.

IV. При полимеризации хлористого аллила, инициированной II, независимо от конц-ии II $P = 600$ и 27% полимера содержит бензоатную группу. Исследована также сополимеризация хлористого аллила и I.

V. P полиаллилхлорацетата, полученного в присутствии 0,414 мол.% инициатора, равна 990 и слабо уменьшается с увеличением конц-ии инициатора. 8,2% полимера содержит группы инициатора. Исследована сополимеризация между аллилхлорацетатом и винилацетатом (III) и определено содержание Cl в образующихся полимерах.

VI. При полимеризации аллилбензоата, инициированной перекисью *o,o'* Cl-бензоила, с увеличением конц-ии инициатора (1—7 мол.%) P падает (1430—1010) и содержание Cl в полимере растет (0,54—0,95). 21% молекул полимера содержит мол. группы инициатора.

VII. Исследована сополимеризация I и III при 60° и соотношениях III и I, равных 80 : 20, 75 : 30, 65 : 30. Кол-во I в смесях определялось омылением с последующим анализом образующейся CH_3COOH. Отношение реакционностей мономеров r_1 и r_2 равно 1,0 и 0.7.

VIII. Синтезированы аллилэтиловый, -бутиловый и -додециловый эфиры. При их полимеризации R и P меньше, чем при их сополимеризации с III. В р-ции передачи цепи 70% составляет передача цепи с ингибированием. Скорость распада II в указанных эфирах в ~ 2 раза больше, чем в I, при этом установлено образование значительных кол-в C_6H_5COOH.

IX. При полимеризации I, инициированной II, в р-рах $CHCl_3$ и CCl_4 полимерная молекула содержит соответственно 2,1 и 4 атома Cl. В р-ре C_4H_9Cl каждая полимерная молекула содержит атом Cl и группу C_4H_9. Выход полимера в этих р-рителях высок, P мала. Chem. Abstrs, 1956, 50, № 1, 601.

X. При полимеризации аллиллаурата (IV), инициированной $(o\text{-}ClC_6H_4CO)_2$, увеличение конц-ии инициатора от 0,5 до 6,45% приводит к снижению мол. веса полимера от 1640 до 990. Содержание Cl в полимерах 0,45—0,62%. Для сополимеризации IV с III при отношениях 9 : 1 и 4 : 6 найдены относительные реакционности $r_1 = 0{,}80$ и $r_2 = 0{,}7$. Для сополимеризации III с виниллауратом $r_1 = 1{,}4$ и $r_2 = 0{,}70$.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 4, 2652. Eiichi Wada.

XI. Константа скорости первого порядка для р-ции распада 2,2'-динитрила азоизомасляной к-ты (V) в р-ре I (0,994—5,118%) при 80° равна $0{,}895 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$. Отношение скорости полимеризации I к скорости распада V, зависящее от начальной конц-ии V, постоянно в течение всего времени полимеризации. Определенные криоскопически мол. веса полученных полимеров, при начальных конц-иях V 0,5; 1,0; 5,0% равны 1340, 1295, 1120. Резюме авторов

38483. Виниловая полимеризация. XIX. Получение блочных и привитых сополимеров с помощью некоторых соединений серы. Оцу (Vinyl polymerization. XIX. The preparation of block and graft copolymers using some sulfur compounds. Otsu Takayuki), J. Polymer. Sci., 1957, 25, № 113, 236—239 (англ.)

Полистирол (I), полученный полимеризацией в присутствии тетраэтилтиурамдисульфида (II) (с конечными группами $(C_2H_5)_2NCOS$—), или I, полученный с перекисью бензоила и обработанный в бензольном р-ре II кипячением в течение 24 час. с обратным холодильником (предполагается, что при этом в состав полимера входят группы $(C_2H_5)_2NCOS$—), увеличивают скорость фотополимеризации метилметакрилата (III). При этом в смеси с II и полимером III образуются блок-полимеры или привитые сополимеры.

Часть XVIII см. РЖХим, 1958, 10196. Т. Гриценко

38484. Блочная полимеризация метилметакрилата с помощью систем инициатор — активатор. Мондваи, Чеци (Metilmetakriláat tömbpolimerizációja 37°-on iniciátor-aktivátor rendszerek segítségével. Mondvai Imre, Géczy István), Magyar Ind. akad. Kem. tud. oszt. közl., 1956, 7, № 2, 153—164 (венг.)

См. РЖХим, 1957, 41351.

38485. Полимеризация 2-винилпиридина и 2-винилхинолина. Котон М. М., Сурнина О. К., Докл., АН СССР, 1957, 113, № 5, 1063—1065

Взаимодействием пиколина и хинальдина с параформом с последующей дегидратацией полученных карбинолов над KOH синтезированы 2-винилпиридин (I) и 2-винилхинолин (II). Изучена кинетика полимеризации I и II в блоке дилатометрич. методом с 0,135 моль % азодинитрила изомасляной к-ты при 50, 55, 60, 75, 90° и вычислены значения энергии активации (20,4 ± 1,4 *ккал/моль* и 18,3 ± 1,3 *ккал/моль* соответственно). Изучена также сополимеризация I и II со стиролом (III), изопреном (IV), хлоропреном (V) в блоке при 60° с 0,2 вес.% азодинитрила изомасляной к-ты и определены значения констант сополимеризации r_1 и r_2. Для I и III: r_1 1,81 ± 0,05; r_2 0,55 ± 0,03; I и IV: r_1 0,46 ± 0,07; r_2 0,58 ± 0,05; I и V: r_1 0,064 ± ± 0,001; r_2 5,195 ± 0,003; II и III: r_1 2,69 ± 0,55; r_2 0,49 ± ± 0,14; II и IV: r_1 1,882 ± 0,002; r_2 0,534 ± 0,001; II и V: r_1 0,38 ± 0,03; r_2 2,10 ± 0,13. Показано, что усложнение молекулы винильного соединения введением второго бензольного кольца повышает реакционную способность мономера за счет увеличения числа сопряженных двойных связей. С. Якушкина

38486. Сополимеризация N-винилсукцинимида и винилацетата. Фурукава, Цурута, Фукутани, Ямамото, Сига (Furukawa Junji, Tsuruta Teiji, Fukutani Hideo, Yamamoto Naoki, Shiga Minoru), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1957, 60, № 3, 353—355 (японск.)

Изучена кинетика сополимеризации N-винилсукцинимида с винилацетатом в присутствии 0,02 мол.% перекиси бензоила при 60 ± 0,1°. На основании полученных данных рассчитано отношение реакционноспособ-

ностей мономеров: $r_1 = 0{,}185 \pm 0{,}077$ и $r_2 = 6{,}05 \pm 1{,}95$ (Mayo F. R., Lewis F. M., J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 1594). Л. Яновская

38487. Роль меркаптанов в полимеризации диенов и сополимеризации стирола и диенов. Хараш, Ньюденберг, Кавахара (The role of mercaptans in polymerization of dienes and the copolymerization of styrene and dienes. Kharasch M. S., Nudenberg Walter, Kawahara Fred), J. Organ. Chem. 1955, 20, № 11, 1550—1564 (англ.)

Исследовалась р-ция взаимодействия меркаптанов с бутадиеном (I) и влияние меркаптанов как модификаторов на полимеризацию **I** и сополимеризацию **I**, и стирола (II) в присутствии *трет*-бутилгидроперекиси и солей железа. Показано, что в зависимости от т-ры механизм действия меркаптанов различен: при 5° и ниже в присутствии окислителей имеет место присоединение по схеме $—(RM)_n + \cdot SR = R(M)_n SR$. При 30—50° образуется радикал $RS^{\cdot}\, R(\dot{M})_n + RSH \rightarrow \rightarrow R(M)_nH + \cdot SR$. При р-ции I (1,9 моля), тиофенола (0,358 моля), *трет*-бутилгидроперекиси (0,358 моля) и мочевины в присутствии железоаммониевых квасцов (20 *мл*%) при —10° были получены после многократных перегонок фракции, в которых были найдены: $(CH_3)_3COC_4H_6SC_6H_5$ 76% (**III**), т. кип. 81—82°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,5340, $C_6H_5SC_4H_6SC_6H_5$ (**IV**) 6%, т. пл. 80—82°, $(CH_3)_3CO(C_4H_6)_2OC(CH_3)_3$ (**V**) 5%, т. кип. 55—70°, $n^{20}D$ 1,4432—1,448, $CH_3CH{=}CHCH_2SC_6H_5$ (**VI**) 10%, т. кип. 52—53°, $n^{20}D$ 1,5686. Если брать тиофенол в кол-ве 0,136 моля и железоаммониевые квасцы в кол-ве 100 *мл*%, то получается только **IV** в кол-ве 36%. Для идентификации полученных продуктов они подвергались десульфированию над никелем Ренея. Напр., фракция с т. кип. 78—81°/0,03 *мм*, содержащая **III**, нагревалась с никелем Ренея в C_2H_5OH 3,5 часа. После многократных перегонок были получены: 1) масляный альдегид (динитрофенилгидразон, т. пл. 119—120°); 2) $(CH_3)_3COC_4H_7$ (**VII**), т. пл. 120—122°, $n^{20}D$ 1,3990; 3) 62—64/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,4334; 4) 64—65/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4308. Фракции 4 и 3 не содержали серы и представляли собой **V**. **VII** в р-ре C_2H_5OH обрабатывался водородом над PtO_2. Был получен обратно **VII**. При обработке VII (0,2 *г*) $ZnCl_2$ (0,15 *г*) и 3,5-динитробензоилхлоридом (0,2 *г*) при 110° был получен 3,5-динитробензоат *н*-бутанола, т. пл. 66—67° (из CCl_4 + + петр. эф.). Десульфирование других фракций, содержащих III, привело к аналогичным результатам. При р-ции **I**, пропилмеркаптана (0,5 моля), *трет*-бутилгидроперекиси (0,5 моля) в присутствии железо-аммониевых солей (42%) в условиях, описанных выше, после нескольких разгонок были получены фракции, из которых выделены следующие соединения: **III**, *н*-$C_3H_7SC_4H_7$, т. кип. 68—72°, $n^{20}D$ 1,4602, $(CH_3)_3COC_4H_6SC_3H_7$ (**VIII**), т. кип. 63—81°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,4831, смесь **V** и $C_3H_7SC_4H_6SC_3H_7$. После обработки **VIII** над никелем Ренея образовался **VII**, C_3H_7 и $CH_3CH_2CH_2CHO$. Последний с 2,4-дигидрофенилгидразином давал 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 120° (из C_2H_5OH). При р-ции *трет*-бутилмеркаптана (0,2 моля с *трет*-бутилгидроперекисью (0,2 моля) в присутствии бутадиена (1,9 моля) и 60 *мл*% железоаммониевых квасцов после многократных перегонок были получены фракции с т. кип. 48—52°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4460 ($(CH_3)_3COC_4H_6SC(CH_3)$ (IX) 9% и 25% **V**. При десульфировании **IX** над никелем Ренея были выделены **V** и *изо*-C_4H_{10}. С. Якушкина

38488. Долгоживущие активные полимеры. Имото, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 9, 672—673 (японск.)

Обзор. Библ. 7 назв. Х. Б.

38489. Реакция стереоспецифической полимеризации. Валенс (Réaction de polymérisation stéréospécifiques. Valence M.), La nature, 1957, № 3265, 186 (франц.)

Рассмотрены возможные структуры для полимеров пропилена и бутадиена. Структурные модификации были установлены по данным рентгеновского анализа, точкам перехода и механич. показателям. Показано, что полипропилен может существовать в изотактич. (плотность 0,92, т. пл. 160—170°) и атактич. (плотность 0,85, т. перехода 2 рода —35°) модификации. Для полибутадиенов получены линейная трансформа (т. пл. 135° и период вдоль цепи 4,9 A) и разветвленные 1, 2 формы, которые могут быть в изо (т. пл. 120° и 6,5 A) и синдиотактич. (т. пл. 154°, 5,14 A) модификации. Рассматривается возможность прививки к атактич. полимеру изо, синдио и атактич. полимерных форм. С. Якушкина

38490. О механизме полимеризации этилена по Циглеру. Жюлиа (Sur le mécanisme de la polymérisation de l'éthylène d'après Ziegler. Julia Marc), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 1, 70—73 (франц.)

Обсуждается механизм полимеризации этилена (I), протекающий в присутствии Al-органич. соединений (**II**). Наращивание углеродной цепи (р-ция 1) протекает, по мнению автора, через образование промежуточного «π-комплекса» **I** и двух молекул **II** по ионному механизму таким образом, что одна молекула **II** присоединяется к CH_2-группе **I** или олефина. Это доказывается нахождением в продуктах окисления первичных спиртов. Р-ция 1 — стереоспецифична. По мере того, как длина цепи полимера растет, возрастают пространственные затруднения, эффективность полимеризации уменьшается, начинает преобладать р-ция замещения (р-ция 2): $CH_2{=}CH_2 + (RCH_2CH_2)_2Al \rightarrow \rightarrow RCH{=}CH_2 + (CH_3CH_2)_2Al$, являющаяся радикальной. Добавка Ni″Ni-эффект Циглера″ вызывает преобладание р-ции 2 с начала процесса. Действие галогенидов Ti ($TiCl_3$, $TiCl_4$), углубляющих полимеризацию, объясняется каталитич. действием Ti-органич. соединений. А. Юркевич

38491. Изменение концентрации водородных ионов и характеристической вязкости при полимеризации акриловой кислоты в водных растворах. Ито, Симидзу, Судзуки, Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 3, 389—391 (японск.)

При полимеризации акриловой к-ты в H_2O_2, инициированной $(NH_4)_2S_2O_8$, pH зависит от начальной конц-ии мономера. Характеристич. вязкость полимеров (измерена в 2 н. р-ре NaOH) резко падает вначале полимеризации и затем постепенно продолжает понижаться. Обсужден механизм полимеризации. Chem. Abstrs, 1956, 51, № 14, 10194. К. Ј.

38492. Полимеризация ε-капролактама действием щелочных карбонатов. II. Кинетика и механизм щелочной полимеризации ε-капролактама. Вихтерле, Шебенда (Die Polymerisation von ε-Caprolactam mit Alkalicarbonaten. II. Über die Kinetik und den Mechanismus der alkalischen Polymerisation des ε-Caprolactams. Wichterle O., Šebenda J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1353—1367 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1956, 65167.

38493. Полипептиды. Xa. Дополнительные замечания по вопросу полимеризации, инициированной аминами. Доти, Лундберг (Polypeptides. Xa. Additional comments of the amine-initiated polymerization. Doty Paul, Lundberg R. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2338—2339 (англ.)

Выясняются причины расхождения данных, полученных ранее авторами при полимеризации ангидрида γ-бензил-L-глутамата N-карбоновой к-ты, с данными Балларда и Бэмфорда (РЖХим, 1958, 25310), не

подтвердивших наличия двух различных констант скорости роста цепи в зависимости от достигнутой ее длины. Авторы считают, что причина расхождения в основном заключается в применении неодинаковых методов получения и очистки исходного ангидрида. Часть X см. РЖХим, 1957, 69016. Н. Мотовилова

38494. **О химических превращениях макромолекул.** **Берлин А. А.** В сб.: Успехи химии и технологии полимеров. 2. М., Госхимиздат, 1957, 13—52
Обзор. Библ. 87 назв. Э. Б.

38495. **Новые методы модификации свойств волокнообразующих синтетических высокомолекулярных соединений.** **Кудрявцев Г. И.** В сб.: Успехи химии и технологии полимеров. 2. М. Госхимиздат, 1957, 81—96
Обзор. Библ. 47 назв.

38496. **Исследование полимеров методом термического баланса. IX. Полимеризация поливинилацетата в массе (продолжение). Влияние перекиси бензоила и энергии активации на термическое разложение.** **Цурута, Цукуи, Иноуэ** (Tsuruta Shiro, Tsukui Michio, Inoue Hiro), Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 9, 1078—1080 (японск.)
Часть VIII см. РЖХим, 1958, 34982.

38497. **Механическая деградация и сшивание полимеров в условиях пластического течения при высоких давлениях.** **Ларсен, Дриккамер** (Mechanical degradation and cross linking of polymers by plastic deformation at high pressure. Larsen H. A., Drickamer H. G.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 12, 1643—1646 (англ.)
Исследованы изменения вискозиметрич. мол. весов ряда полимеров в условиях сдвига при давл. до ~50 000 *атм*. Показано, что для полиэтилена, полиметилметакрилата, полиэтилметакрилата, поливинилхлорида и сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом происходит разрыв связей С—С, приводящий к падению мол. веса. Для полистирола, поли-α-метилстирола и *цис*-1,4-полиизопрена наблюдается также образование нерастворимого геля. Изменения свойств при сдвиге в условиях высокого давления объясняются исходя из хим. природы полимера на основе радикального механизма; гель-фракции образуются только в случае полимеров с олефиновой или ароматич. насыщенностью. По уменьшающейся способности к деструкции полимеры располагаются в ряд — полиэтилметакрилат, полиметилметакрилат, полиэтилен, поливинилхлорид, сополимер. В случае полиэтилена процесс деструкции определяется в основном аморфной фазой и степень кристалличности ниже 80% не влияет на течение процесса. Ю. Липатов

38498. **Влияние излучения высокой энергии на полипропилен.** **Блэк, Лайонс** (Effect of high-energy radiation on polypropylene. Black R. M., Lyons B. J.), Nature, 1957, **180**, № 4598, 1346—1347 (англ.)
Образец полипропилена, полученный методом Циглера, со среднечисленным мол. в. 90 000 облучен в вакууме пучком электронов с энергией 2 *Мэв* от ускорителя Ван-де-Граафа. Обнаружено, что мол. вес полимера постепенно падает; его снижение соответствует вычисленному снижению мол. веса в предположении, что разрыв молекул имеет беспорядочный характер и число разрывов связей пропорционально дозе облучения. Экстракция полимера толуолом после облучения дозой 50 *мрад* приводит к получению сшитого нерастворимого геля и растворимой деградированной фракции. Вычислено, что образованию каждой поперечной связи соответствует разрыв 1,6 связи в цепи. Величина *G* для сшивания полипропилена составляет 0,6, для разрыва связей 0,9 и для возникновения двойных связей 3,9. Последнее является основным хим. изменением полипропилена после облучения, что установлено методом ИК-спектроскопии. Ненасыщенность имеет характер $RR'C{=}CH_2$. Ю. Липатов

38499. **Действие больших доз ионизирующих излучений на органические полимеры.** **Литл** (The effect of high doses of ionizing radiations on organic high polymers. Little K. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, GP/R, 1402, 6 pp.) (англ.)
Исследовано действие излучения ядерного реактора BEPO на различные полимеры на воздухе и в атмосфере Ar. Полиамиды (найлон 66, 610, 6 и 66/6T) при облучении в атмосфере теряют кристалличность, причем полимеры 66, 610 и 6 становятся хрупкими. Наиболее устойчив к действию излучения полимер 66/6T, в котором около трети адипиновой к-ты заменено на терефталевую к-ту. Уменьшение кристалличности наблюдается также и при облучении полиакрилонитрила (орлон), однако хрупким этот полимер не становится. По своим механич. свойствам облученный орлон может быть помещен между облученными найлонами 66 и найлоном 66/6T. Облучение в присутствии воздуха показало, что окислительные процессы заметно ускоряют разрушение таких полимеров, как полиэтилен и полиамиды. На деструкцию полиакрилонитрила и совместных полимеров, содержащих акрилонитрил, воздух не оказывает влияния. При облучении твердой смеси, содержащей составные части найлона 66 в виде правильно ориентированных кристаллов солей гексаметилендиамина и адипиновой к-ты, наблюдалась полимеризация. А. Праведников

38500. **Химические изменения шерсти, происходящие под действием γ- и нейтронного облучения в присутствии O_2.** **Фритце, Пфанмюллер, Цан** (Chemische Veränderungen undehandelter und modifizierter Wolle durch Reaktorstrahlung sowie ^{60}CO-γ-Strahlung in Gegenwart von Luftsauerstoff. Fritze E.-R., Pfannmüller H., Zahn H.), Angew. Chem. 1957, 69, № 9, 302—307 (нем.)
Образцы различных видов шерстяных волокон подвергали в присутствии O_2 облучению γ-лучами Co^{60} (доза облучения 10^7 рентген ± 5%) и нейтронами в реакторе с графитовым замедлителем (доза облучения $0{,}515 \cdot 10^{17}$ *нейтрон/см²*). Исследовали свойства шерсти: сопротивление на разрыв и относительное удлинение влажных и сухих волокон, их растворимость в водн. р-ре NaOH и гигроскопичность, pH водн. экстракта из волокон. Проведен элементарный анализ шерсти на H, C, S, N; определялось содержание суммы цистина и цистеина, цистеиновой к-ты, тирозина, и триптофана. Отмечено значительное уменьшение механич. прочности волокон, большое уменьшение их гигроскопичности, резкое увеличение растворимости в щелочи, увеличение pH водн. экстрактов. Отклонения в элементарном анализе не превышают ошибки опыта, наблюдается лишь заметное увеличение содержания водорастворимого N. Резко увеличивается содержание цистеиновой к-ты, падает содержание суммы цистина и цистеина и в большинстве случаев уменьшается содержание тирозина и триптофана. Наиболее устойчивы к облучению волокна, обработанные ароматич. реагентами. Б. Судариков

38501. **Изучение пиролиза. X. Модельные системы для изучения пиролиза поли-(этилентетрафталатов); 2-оксибензоат и сходные соединения.** **Иэнгар, Ритчи** (Studies in pyrolysis. Part X. Model systems for the pyrolysis of poly (ethylene terephthalate). 2-hydroxyethyl benzoate and related substances. Iengar H. V. R., Ritchie P. D.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2556—2563 (англ.)
Изучен пиролиз 2-оксиэтилбензоата (I), как модельного соединения для исследования пиролиза поли-(этилентерефталата) (II). Из I при пиролизе в газовой

фазе (375—500°) образуются **I** (в результате диспропорционирования а) этилендибензоат (**III**) и этиленгликоль (**IV**), б) бензойный ангидрид (**V**) и диэтиленгликоль (**VI**) и 2) после расщепления C—O-связи бензойная к-та (**VII**) и ацетальдегид (**VIII**). Из 2-хлорэтилбензоата при 400, 450, 500° образуются аналогичные в-ва и вместо **IV**, **VI** и **VIII** — соответственно дихлорэтан (**IX**), 2,2′-дихлордиэтиловый эфир (**X**) и хлористый винил (**XI**). Аналогично изучены 2-феноксиэтанол (**XII**), 2-феноксиэтилацетат (**XIII**) и фенилвиниловый эфир (**XIV**). Из **XII** образуются **VIII** и фенол (**XV**), из **XIII** — при 400° **VIII**, анизол, бензальдегид, при 500°, наряду с этими в-вами образуется **XIV**. При пиролизе **VI** найден **VIII**, а также вода, из **X** — HCl, **VIII**, **XI**; из **IV** — вода и **VIII**, из **IX** — HCl. Образование воды при пиролизе **II** объясняется расщеплением концевых оксиэтильных групп. **XIII**, т. кип. 252—256°, $n^{22}D$ 1,504, получен обработкой $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N (100°, 4 часа) **XII**, 81%. Из 400 *г* 2-бромэтилфенилового эфира кипячением с 400 *г* твердого NaOH (5 час.) получено 18% **XIV**, т. кип. 155—158°, и 56% 1,2-дифеноксиэтана, т. кип. 292—295°/6 *мм*, т. пл. 98° (из сп.). При попытках дегидратации **XII** с P_2O_5 (2 часа, кипячение) образуется три-(2-феноксиэтил)-фосфат, т. пл. 142°, при действии дымящей H_2SO_4, CH_3COOH и $ZnCl_2$ также не происходит дегидратации. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 13798. А. Юркевич

38502. Исследование комплексообразования между макромолекулами и некоторыми лекарственными препаратами IX. Образование комплексов йод-йодид с полиэтиленгликолем. Гатман, Хигути (Study of possible complex formation between macromolecules and certain pharmaceuticals. IX. Formation of jodine — jodide complexes with polyethylene glycol. Guttman David E., Hiuchi Takeru), J. Amer. Pharm. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 11, 668—678 (англ.)

Исследование возможности образования комплекса между полиэтиленгликолем и йодом в водн. р-ре, содержащем J и KJ, показало, что при высокой конц-ии иона трийодида в небольшом содержании свободного J происходит образование нерастворимого комплекса. При этом 1 моль трийодида калия приходится приблизительно на 10 мономерных единиц полимера. Необходимой предпосылкой образования комплекса является наличие K+. При значительно более высоких конц-иях свободного J из первого комплекса образуется второй нерастворимый комплекс, содержащий значительное кол-во J. Во втором комплексе на одну молекулу J приходятся две мономерные единицы этиленоксида полимерной цепи. Взаимодействие в системе NaJ—J также приводит к образованию комплекса, хотя р-ция не аналогична протекающей в системе KJ—J. Br в присутствии бромида также образует нерастворимый комплекс с полиэтиленгликолем. См. РЖХим, 1956, 61776. Е. Горбовицкий

38503. Возможность комплексообразования между макромолекулами и некоторыми лекарственными препаратами. X. Взаимодействие некоторых соединений типа фенола с полиэтиленгликолями полипропиленгликолями и поливинилпирролидоном. Гатман, Хигути (Possible complex formation between macromolecules and certain pharmaceuticals. X. The interaction of some phenolic compounds with polyethylene glycols, polypropylene glycols, and polyvinylpyrrolidone. Guttman David, Higuchi Takeru), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 10, 659—664 (англ.)

С помощью фотометрич. титрования и диализа проведено исследование способности к комплексообразованию нескольких систем растворимых в воде полимеров (полиэтиленгликолей (ПЭГ) с мол. в. 6000, 4000 и 1500; полипропиленгликолей (ППГ) с мол. в. 1200, 750 и 400; поливинилпирролидона (ПВП) с СП 30) с фенолом (**I**), резорцином, катехолом, гидрохиноном, таннидовой к-той, пирогаллолом, бензойной к-той (**II**), *n*-окси-**II**, салициловой к-той (**III**), Na-солью **III**, β-нафтолом (**IV**), пикриновой к-той (**V**). Изучено влияние на комплексообразование т-ры, конц-ий реагентов, нейтр. солей (NaCl, KCl, LiCl) и абс. этанола. Установлено, что практически все системы ведут себя подобно. Все исследованные в-ва могут быть расположены в следующем порядке по убывающей активности к взаимодействию с **I**: ППГ-1200, ППГ-750, ПВП, ППГ-400, ПЭГ-6000, ПЭГ-4000, ПЭГ-1500. Добавка нейтр. солей снижает необходимую конц-ию **I** пропорционально кол-ву добавленной соли. Повышение т-ры не оказывает заметного влияния на комплексообразование **I** и ПЭГ, но ускоряет образование комплекса **I** с ППГ. Прибавление спирта к системе **I** — ПЭГ-6000 снижает способность к комплексообразованию, что авторы объясняют понижением активности **I** и изменением растворимости системы. Na-соль **III** и **V** не образуют комплексов с ПЭГ, ППГ и ПВП, **II**, *n*-окси-**II**, **III** и **IV** дают комплексы только с ППГ, остальные испытанные соединения ведут себя аналогично **I**. Е. Кронгауз

38504. Приготовление полиамидов, содержащих эфирную группу. Кавакацу, Имото (Kawakatsu Yoshibumi, Imoto Eiji), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 10, 1217—1219 (японск.)

К р-ру 0,25 *г* Na в 46 *мл* этиленгликоля (**I**) при 25—30° добавляют по каплям 126 *г* метилового эфира акриловой к-ты, затем перемешивают 7 час., при этом проходят р-ции переэтерификации и присоединения, после извлечения смеси эфиром, насыщ. CH_3COOH, и разгонки получают 4,5 *г* $CH_2{=}CHCOOCH_2CH_2OH$, т. кип. 67—71°/2 *мм*, $n^{22,6}D$ 1,4406; 7,8 *г* $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2COOCH_3$, т. кип. 94—97°/1,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4355; 13,7 *г* $(CH_3OOCCH_2CH_2OCH_2)_2$, т. кип. 130—135°/2 *мм*, $n^{23}D$ 1,4342, и большое кол-во смол. При аналогичной р-ции между **I** и акрилонитрилом в присутствии небольшого кол-ва 40%-ного KOH образуется 1,2-*бис*-(β-цианэтокси)-этан (**II**), выход 92%, т. кип. 150—164°/1 *мм*. Омыление 98 *г* **II** нагреванием (70—80°, 5 час.) с 208 *г* конц. H_2SO_4 дало 1,2-*бис*-(β-карбоксиэтокси)-этан (**III**), выход 84,9%, т. пл. 54—58° (из бзл.). При восстановлении 30 *г* с 15 *г* скелетного Ni (99 *ат*, 20—40°, 6 час.) образуется 1,2-*бис*-(γ-аминопропокси)-этан (**IV**), выход 46,9%, т. кип. 127—130°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4642, d_4^{25} 0,9840. Действием 50%-ного спирт. р-ра гексаметилентетрамина на 20%-ный спирт. р-р **III** получена гексаметилентетраминовая соль **III** (**V**), выход 84%, т. пл. 146—147° (из *н*-бутанола); аналогично из **IV** и адипиновой к-ты получена соль (**VI**), выход 93%, т. пл. 124° (из *н*-бутанола). Сополимеризация **V** или **VI** с гексаметилентетраминовой солью адипиновой к-ты (молярные отношения 99 : 1 — 10 : 90) нагреванием (2 часа) при 180—270° (начальное давл. H_2 5 *ат*) привела к сополиамидам, содержащим эфирные связи; приведены таблицы свойств сополиамидов: т-ры плавления, растворимость в *м*-крезоле, твердость, вязкость, прочность на разрыв, относительное удлинение, способность к окрашиванию щел. и кислотными красителями. Л. Яновская

38505. Органогетерополиангидриды кислот. Хенглейн, Ланг, Шмак (Über Organo-Hetero-Polysäureanhydride. Henglein F. A., Lang R., Schmack L.), Makromolek. Chem., 1957, **22**, № 1—2, 103—114 (нем.; рез. англ.)

Описаны свойства и получение органогетерополиангидридов к-т Si, Sn, B и P р-цией поликонденсации

по схеме: $xC_2H_5O + \overset{|}{\underset{|}{A_1}}—OC_2H_5 + xCH_3COO—\overset{|}{\underset{|}{A_2}}—OCO-$

$CH_3 \rightleftarrows [—\overset{|}{\underset{|}{A_1}}—O—\overset{|}{\underset{|}{A_2}}—O—]_x + 2{,}3$ или $6xCH_3COOC_2H_5$.

Смесь 0,2 моля $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ (**I**) и 0,15 моля $Sn(OCOCH_3)_2$ нагревают 104 часа при 79—121,5° и образующийся $CH_3COOC_2H_5$ (**II**) непрерывно удаляют из сферы р-ции, выход **II** 66%. Из продуктов р-ции выделяют оловосиликон строения $[—Si(CH_3)_2—O—$ $—Sn—O—]_x$, представляющий собой масло, которое устойчиво на воздухе, полностью омыляется водн. р-ром $Ba(OH)_2$ при нагревании. Аналогичным путем при взаимодействии 0,108 моля **I** с 0,108 молями (*изо*-$C_4H_9)_2Sn(OCOCH_3)_2$ (**III**) (138°, 48 час.) получают **II**, выход 47%, и оловосиликон строения $[—Si(CH_3)_2—O—$ $—Sn($*изо*-$C_4H_9)_2—O—]_x$, представляющий собой воскоподобное в-во, т. размягч. 148,5°, т. пл. 153,5°. Побочными продуктами являются кристаллич. в-во состава $[C_2H_5O—Sn($*изо*-$C_4H_9)_2 — O — Sn($*изо*-$C_4H_9)_2 — OCOCH_3]$, т. размягч. 194°, т. разл. 199° и воскоподобное в-во с соотношением $Sn : Si = 4{,}7$, т. размягч. 210°, т. разл. 230°. Эти в-ва нерастворимы в органич. р-рителях, устойчивы на воздухе, гидролизуются при нагревании с 50% H_2SO_4 (80°, 1 час). Р-ция $B(OCOCH_3)_3$ (**IV**) с $(C_2H_5O)_3PO$ протекает с выделением **II** и образованием нерастворимых и неплавких полимеров состава $[O—\underset{|}{B}—OP(=O)(O—)]_x$ (120—125°, 3—4 часа), отличающихся сильной гигроскопичностью; при нагревании до 300° они превращаются в BPO_4. Аналогично взаимодействуют с **IV** диэтиловые эфиры этил- и фенилфосфиновых к-т. При нагревании смеси **IV**, диэтилового эфира фенилфосфиновой к-ты и этилового эфира дифенилфосфиновой к-ты (1 : 1 : 1) при 110—130° получают **II**, выход 80%, и полимер (мол. в. 1400—2000) светло-коричневого цвета, растворимый в ацетоне, $C_6H_5NO_2$ и др., т. размягч. 200°. Приводится синтез **III**: к эфирному р-ру *изо*-C_4H_9MgBr прибавляют $SnCl_4$, смесь нагревают 4—5 час. при 35° и 2 часа при 110—120° (после удаления эфира), гидролизуют водой и выделяют (*изо*-$C_4H_9)_4Sn$ (**V**), выход 41%, т. кип. 143°/16,5 *мм*. При нагревании смеси **V** и $SnCl_4$ (200°, 3 часа) получают (*изо*-$C_4H_9)_2SnCl_2$ (**VI**), выход 51%, т. кип. 130—131°/14 *мм*. Взаимодействие **VI** с безводн. CH_3COONa или CH_3COOK в эфирном р-ре (35°, 1 час, 80°, 0,5 часа) приводит к образованию **III**, выход 76%, т. кип. 123—124°/3 *мм*. Г. Моцарев

38506. **Органические производные алюмосиликатов.** Дёйель (Organische derivate von Tonmineralien. Deuel H.), Agrochimica, 1957, **1**, № 3, 248—267 (нем.; рез. франц., англ., исп., итал.)

Реакционноспособные группы (напр. $\equiv Si—OH$) на поверхности силикатов могут взаимодействовать с органич. в-вами, образуя органич. производные силикатов; при некоторых условиях удается разорвать связи кристаллич. решетки силикатов, напр. групп Si—O—Si, с образованием кремнийорганич. продуктов разложения. Действием $SOCl_2$ на Na-монтмориллонит получен монтмориллонитрохлорид, переведенный с C_6H_6 по Фриделю — Крафтсу в фенилмонтмориллонит (**I**) (содержание С 3,6—18,9%); катионообменная емкость **I** составляет 40—80 *м-экв* на 100 *г*, против 100 *м-экв* на 100 *г* у исходного монтмориллонита (**II**); у ИК-спектра **I** полосы в интервале поглощения 3200—3500 *см*$^{-1}$ и при 1650 *см*$^{-1}$ (OH-полосы) слабее, чем у **II**, и появились новые полосы (фенильные) между 1500 и 1700 *см*$^{-1}$; р-цией с $ClSO_3H$ (0°) **I** дает сульфофенилмонтмориллонит (9,27% С, 2,8% S); при деструкции **I** (обработкой попеременно 5 н. NaOH и 2 н. HCl (к-та) в течение нескольких недель) образуется смесь низкомолекулярных кремнийорганич. соединений, растворимых в толуоле. После разделения смеси хроматографией на Al_2O_3 получены маслообразные и кристаллич. фракции неисследованного строения. ИК-спектры этих фракций указывают на наличие C_6H_5-групп, чем подтверждено наличие их в **I**. Л. Песин

38507. **Природа кислотной деструкции растворов триацетатцеллюлозы. Уорд, Ду Чжень-чжуань, Лакстигала** (Nature of the acid degradation of solutions of cellulose triacetate. Ward Kyle Jr, Chen-Chuan Tu, Lakstigala Maija), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 21, 5679—5681 (англ.)

При действии арилсульфоновых к-т в присутствии спирта или воды на хлороформенные р-ры триацетатцеллюлозы наблюдается три типа р-ций: деацетилирование, цепное расщепление и рекомбинация углеводных фрагментов. Установлено, что свойства конечного продукта меняются в зависимости от кол-ва присутствующего спирта, а также продолжительности р-ции. При больших кол-вах спирта, а также при непродолжительном времени р-ции образуется продукт, нерастворимый в воде, но по мере уменьшения содержания спирта увеличивается растворимая фракция продукта. При содержании же 2,5% этанола или 3% метанола получающийся продукт полностью растворим в воде. Течение трех вышеуказанных р-ций, сопровождающих данный процесс, контролировали определением содержания ацетильных (р-ция деацетилирования) и метоксильных (р-ции цепного расщепления) групп. Р-цию рекомбинации устанавливали хроматографически. Исследования конечного продукта показали, что растворимость зависит как от длины молекулы, так и от ее структуры. Обычно нерастворимый продукт имеет более длинные и менее разветвленные молекулы. Т. Макарова

38508. **О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 4. О полиэфирах сульфонилдивалериановой кислоты. Коршак В. В., Виноградова С. В.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 7, 863—865

С целью изучения влияния на свойства полиэфиров (ПЭ) наличия в дикарбоновой к-те атома серы синтезированы и исследованы ПЭ сульфонилдивалериановой к-ты (**I**) с гликолей, $HO(CH_2)_nOH$, где $n = 2$ (**II**), 4 (**III**), 5, 6 (**IV**), 10 (**V**), 20 (**VI**), пропиленгликоля, бутандиола-1,3, ди- и триэтиленгликолей. Т-ры плавления ПЭ **I** увеличиваются с ростом числа $—CH_2$-групп в **II**, **III**, **IV—VI**. Введение в молекулу гликоля боковой CH_3-группы или простой эфирной связи заметно понижает т-ру плавления ПЭ **I**. Сопоставление ПЭ **I** с соответствующими ПЭ себациновой и азелаиновой к-т показывает, что наличие в к-те полярных SO_2-групп способствует увеличению т-ры плавления ПЭ. ПЭ **I** обладают более высокими т-рами плавления и меньшей растворимостью, чем соответствующие ПЭ тиодивалериановой к-ты (**VII**). Это объясняется бóльшей жесткостью полимерной цепи ПЭ **I** за счет наличия в ней более полярных SO_2-групп по сравнению с сульфидной связью, а также благодаря наличию у атома серы двух атомов кислорода, создающих препятствия свободному вращению относительно связи C—S—C. ПЭ **I** свойственна меньшая степень кристалличности, чем ПЭ **VII** вследствие нарушения плотности упаковки полимерных цепей объемными SO_2-группами. Сообщ. 3 см. РЖХим, 1958, 6802. С. Виноградова

38509. **О гетероцепных полиэфирах. Сообщение 5. Полиэфиры дигликолевой кислоты. Коршак В. В., Виноградова С. В.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 7, 866—870

С целью изучения влияния на свойства полиэфиров (ПЭ) наличия в дикарбоновой к-те простой эфирной связи синтезированы и исследованы ПЭ дигликолевой

к-ты и гликолей (ПЭД), $HO(CH_2)_n$ OH (I), где $n = 2—6$, 10, 12, пропиленгликоля, бутандиола-1,3, ди-(II) и три-этиленгликолей. ПЭД и гликолей с нечетным числом атомов углерода имеют более низкие т-ры перехода в вязко-текучее состояние, чем ПЭ соседних четночленных гликолей. По мере роста числа —CH_2-групп в I наблюдается увеличение т-р перехода в вязко-текучее состояние. Введение в гликоль простой эфирной связи, боковой CH_3-группы сопровождается уменьшением у ПЭ т-р перехода в вязко-текучее состояние. ПЭД обладают незначительной растворимостью в C_6H_6 и спирте. Для выяснения влияния простой эфирной связи в к-те на свойства полиэфиров сопоставлены ПЭД с соответствующими ПЭ глутаровой к-ты (ПЭГ). В противоположность ПЭ **II** введение в молекулу дикарбоновой к-ты связи —О— вызывает не понижение т-р плавления ПЭ, а увеличение. По мере роста числа —CH_2-групп в четночленных гликолях I разность в т-рах плавления соответствующих ПЭД и ПЭГ уменьшается. Увеличение т-р плавления ПЭД по сравнению с ПЭГ объяснено бо́льшей полярностью карбоксильных групп дигликолевой к-ты и связанной с этим бо́льшей жесткостью полимерной цепи, а также стереохим. фактором. Рассмотрено также строение полимерных цепей ПЭ щавелевой (III), малоновой (IV) с точки зрения пространственного расположения карбонильной группы карбоксила и простой эфирной связи. Более низкие т-ры плавления ПЭ **IV** по сравнению с ПЭ **III** связаны с бо́льшей гибкостью полимерных цепей ПЭ **IV** благодаря более выгодному пространственному расположению групп —C=O и связи —О—. С. Виноградова

38510. Современное представление о химии и строении лигнина. Чудаков М. И., Никитин Н. И., Сухановский С. И., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 408—415

Обзор. Библ. 69 назв.

38511. Изучение процесса деацетилирования ацетилцеллюлозы. Климова О. М., Петушкова Л. Ф., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2096—2099

При изучении кинетики процесса омыления ацетилцеллюлозы (АЦ) различными деацетилирующими агентами установлено, что при продолжительном воздействии пиридина или 80%-ной CH_3COOH омыляются главным образом первичные ОН-группы. При действии лед. CH_3COOH или 95%-ной CH_3COOH с 2% H_2SO_4 происходит уменьшение числа свободных первичных ОН-групп и увеличение числа вторичных ОН-групп (вероятно за счет меньшей скорости реэтерификации последних). Опыты показывают, что можно направить р-цию омыления АЦ в сторону получения продукта, содержащего свободные первичные и вторичные ОН-группы в различных соотношениях.

Е. Родионова

38512. Окислительный распад эфиров целлюлозы. Козьмина О. П., Курлянкина В. И., Матвеева Е. Н. Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 4, 789—791

Из опытов нагревания до 200° эфиров целлюлозы (ЭЦ) в токе воздуха, O_2 и инертного газа установлено, что причиной термич. распада ЭЦ является их окисление, протекающее через стадию образования и распада перекисей; последнее подтверждается наличием периодов индукции, продолжительность которых зависит от т-ры и сроков предварительного хранения ЭЦ. При окислении алкоксильные группы простых эфиров отщепляются в виде соответствующих альдегидов и спиртов, а сложно-эфирные группы в виде к-т, входящих в состав эфиров, а также к-т и альдегидов с меньшим на 1 ед. числом С-атомов. У окисленных ЭЦ увеличивается кол-во карбонильных и ОН-групп. Е. Родионова

38513. Термический распад триметилцеллюлозы в вакууме. Пахомов А. М., Голова О. П., Николаева И. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 4, 521—523

С целью выяснения механизма образования левоглюкозана из целлюлозы был изучен термич. распад триметилцеллюлозы (I). Полученная по р-ции переэтерификации вторичного ацетата I с содержанием 44,6% ОСН-групп была подвергнута термич. распаду в оптимальных условиях получения левоглюкозана. Для разделения продуктов р-ции две полученные фракции, сиропообразная (1) и твердая (2), после гидролиза с HCl переведены в метилглюкозиды, и 2,3,6-триметилметилглюкозид извлечен $CHCl_3$. После его гидролиза выделена кристаллич. 2,3,6-триметилглюкоза, т. пл. 112—115°, с выходом в 80% от теоретич. из фракции 1 и 70,5% из фракции 2. Сиропообразной 2,3,4-триметилглюкозы в продуктах р-ции не найдено. Таким образом показано, что при термич. распаде I получается 2,3,6-триметил-1,4-ангидро-1,5-глюкопираноза, образование которой должно являться результатом разрыва глюкозидной связи 1,4 без последующей изомеризации. Е. Каверзнева

38514. О применении анионитов для удаления веществ, сопутствующих левоглюкозану, из продукта термического распада целлюлозы в вакууме. Мерлис Н. М., Голова О. П., Салдадзе К. М., Николаева И. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 7, 880—881

Изучена возможность удаления в-в, сопутствующих левоглюкозану, из продуктов термич. распада целлюлозы в вакууме с применением анионитов. Наилучшие результаты получены при последовательном пропускании продуктов термораспада через пять колонок (две первые с анионитом АН-1 и последующие с ЭДЭ-10) по 100 *мл* анионита каждая. 20 *г* технич. левоглюкозана в виде 20%-ного р-ра наносили на первую колонку. Фильтраты упаривали после каждой колонки, начиная со второй, и остаток после упаривания пропускали через следующую колонку в виде 20%-ного р-ра. При указанной обработке полностью удаляются фенолы и не менее 95% карбонильных соединений. Содержание левоглюкозана в продукте возрастает с 74 до 96%.

Е. Каверзнева

38515. Гемицеллюлоза черной виргинской сосны. Часть I. Выделение пяти олигосахаридных фрагментов. Джонс, Пейнтер (The hemicelluloses of loblolly pine *(Pinus taèda)* wood. Part I. The isolation of five oligosaccharide fragments. Jones J. K. N., Painter T. J.), J. Chem. Soc., 1957, Ferb., 669—673 (англ.)

При частичном гидролизе древесины (*D*) черной виргинской сосны (после удаления экстрагируемых в-в) получены при хроматографич. разделении, кроме моносахаридов (глюкозы, манозы, галактозы, арабинозы, 4-метилглюкуроновой и галактуроновой к-т), также олигосахариды-2-(4-метил-α-D-глюкуронозидо)-D-ксилоза, $[\alpha]D + 83°$ (c 3,5), и 4-β-D-глюкопиранозидо-α-D-маннопираноза (I), т. пл. 136—138°, $[\alpha]D + 18° \to + 15°$ (12 час.; c 1,0; CH_3OH). Щел. экстракция *D* дает фракции гемицеллюлозы (ГЦ), богатые маннозой, из которых после частичного гидролиза выделены: **I**, 4-β-D-маннопиранозидо-α-D-маннопираноза (**II**), т. пл. 204°, $[\alpha]D - 5° \to - 8°$ (1,5 часа; c 1,8), 4-β-D-маннопиранозидо-α-D-глюкопираноза, т. пл. 203°, $[\alpha]D + 35° \to + 18°$ (40 мин.; c 0,2), и β-D-маннопиранозидо-(1 → 4)-β-D-маннопиранозидо (1 → 4)-β-D-маннопираноза, т. пл. 155—165° (разл.), $[\alpha]D - 22° \to - 25°$ (3 дня; c 2,5). Выделение **I** и **II** из фракций ГЦ показывает, что глюкозные и маннозные остатки связаны β-(1 → 4) глюкозидной связью. Е. Родионова

38516. **Структура гемицеллюлозы из шелухи зерен кукурузы. Часть III. Идентификация метилированной альдобиуроновой кислоты, полученной из метилгемицеллюлозы шелухи кукурузы. Монтгомери, Смит. Часть IV. Частичный гидролиз и идентификация 3-α-D-ксилопиранозидо-L-арабинозы и 4-β-D-галактопиранозидо-β-D-ксилозы. Монтгомери, Смит, Сривастава.** (Structure of corn hull hemicellulose. Part III. Identification of the methylated aldobiouronic acid obtained from methyl corn hull hemicellulose. Montgomery R., Smith F.). Part IV. Partial hydrolysis and identification of 3-0-α-D-xylopyranosyl-L-arabinose and 4-0-β-D-galactopyranosyl-β-D-xyloce. Montgomery R., Smith F., Srivastava H. J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 3, C), 695—697, 698—700 (англ.).

Гемицеллюлозу шелухи кукурузы (I) ацетилировали, определили методом фракционного осаждения ее гомогенность, метилировали и полученное метилпроизводное гидролизовали. Продукты расщепления разделяли ионообменниками на нейтр. и кислые компоненты, последние этерифицировали. Полученный эфир при восстановлении $LiAlH_4$ дал 2-(2,3,4-триметил-D-глюкопиранозидо)-3-О-метил-β-D-метилксилопиранозид, т. пл. 166—168°, $[\alpha]^{15} D + 85°$ (*c* 0,5; вода); это доказывает, что кислотным компонентом в метилированной I является 2-(2,3,4-триметил-α-D-глюкопиранозилуронат) 3-метил-D-метилксилопиранозида и что остатки D-глюкуроновой к-ты являются конечными в цепи полисахарида. При мягком кислотном (0,01 н. HCl) гидролизе I кроме моносахаридов (D-ксилозы, L-арабинозы, D,L-галактозы) получаются несколько олигосахаридов, из которых идентифицирована 3-α-D-ксилопиранозидо-L-арабиноза (II), т. пл. 117—119°, $[\alpha] D + 175° \rightarrow + 183°$ (H_2O) (ср. РЖХим, 1957, 8161). Выделен также новый дисахарид 4-β-*D*-галактопиранозидо-D-метилксилопиранозид, т. пл. 210—211°, $[\alpha] D -1° \rightarrow +15°$ (H_2O), из которого получен 4-β-D-галактопиранозидо-D-метилксилопиранозид (III), т. пл. 247—248°, $[\alpha] D^{25} - 18°$ (*c* 1; вода), гексаацетат II, т. пл. 168—170°, $[\alpha]^{28} D + 106°$, (*c* 1, хлф.) Исчерпывающим метилированием III получено гексаметильное производное, давшее при гидролизе 2,3-диметил-D-ксилозу и 2,3,4,6-тетраметил-D-галактозу. Часть II, РЖХим, 1958, 13405. Е. Родионова

38517. **Альдобиуроновая кислота из A_1 гемицеллюлозы шелухи земляного ореха. Радхакришна-Муртхи, Сринивасан** (The aldobiouronic acid from groundnut shell hemicellulose A_1. Radhakrishna Murthy B., Srinivasan V. R.), Current Sci., 1957, 26, № 2, 50—51 (англ.)

При гидролизе A_1 гемицеллюлозы из шелухи земляного ореха, разб. к-той, образуется смесь альдобиуроновой к-ты (I), *d*-ксилозы (II) и небольших кол-в *l*-арабинозы. I была выделена из гидролизата в виде ее бариевой соли, а свободная к-та получена путем пропускания последней через катионо-обменную смолу. Путем гидролиза I 8% р-ром HCl в метаноле и последующего мягкого гидролиза получены глюкуроновая к-та и II. При гидролизе метилированной гемицеллюлозы получена метилированная I, которая после обработки ее HCl в метаноле дала 2 : 3 : 4-три-О-метилглюкуронозид (идентифицированный по кристаллич. амиду) и после гидролиза нейтр. компонента 3-О-метилксилозу. При гидролизе полностью метилированной I получена 3 : 4-ди-О-метил-*d*-ксилоза, из чего следует, что I представляет собой 2-О-*d*-глюкуронозил-*d*-ксилозу. В. Рабинович

38518. **Исследования полифруктозанов. XLVI. О строении полифруктозана *Lolium multiflorum*. Шлубах, Любберс** (Untersuchungen über Polyfructosane XLVI. Über die Konstitution des Polyfructosans in *Lolium multiflorum*. Schlubach Hans Heinrich, Lübbers Henning), Liebigs Ann. Chem., 1956, 598, № 3, 225—227 (нем.)

Полифруктозан (I) извлекают из 15,8 *кг* свежей травы кипящей водой, выход 57 *г* (после очистки переводом через ацетат), $[\alpha]^{20} D$ —40,5° (*c* 1; вода), не редуцирует, альдозное число 3,5%, полупериод распада 170 мин., уд. вязкость Z_η 0,0084; $\overline{P}_\eta$ 22,7; $\overline{P}_\alpha$ 21,3. Ацетат I, $[\alpha] D$ +21° (*c* 1; хлф). Метилированием 30 *г* ацетата получено 13 *г* в-ва, $[\alpha]^{20} D$ —53° (*c* 1; хлф.), из которого, после гидролиза, хроматографированием на SiO_2 выделены 1,3,4,6-тетраметилфруктоза, 1,3,4-триметилфруктоза и диметилгексоза (II) в соотношении (на I) 1 : 16,6 : 1,16. Степень полимеризации I 19. В II содержатся, по-видимому, 3,4-диметилфруктоза и одна из диметилглюкоз. Вероятно, при образовании I имеет место *транс*-фруктозидирование ангидрида глюкозы. Часть XLV. См. РЖХим, 1958, 7408. В. Зеленкова

38519 Д. **Влияние условий образования поперечных связей и степени структурирования на механические свойства гуттаперчи. Айходжаев Б. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1956

См. также разделы *Каучук натуральный и синтетический. Резина* и *Синтетические полимеры. Пластмассы* **и рефераты:** Физ. с-ва высокополимеров 35608, 35624: Синтез высокомол. в-в 37139, 37604

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Л

М

Н

У

Ф

Х

Ц

Ч

Һ

Ш

Щ

Э

Ю

I

J

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор *Р. М. Денисова*

Подписано к печати 4/VI 1958 г. Формат бумаги 84×108[1]/16 Тираж 4225 (в т. ч. 760 экз. отд. отт.)
Заказ 451 Бум. л. 16[7]/8 Печ. л. 55,35 Уч.-изд. л. 101,8

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 31 р. 50 к.